

N.º R. ALEPH _____
N.º R. Bib. _____
Signat. _____



INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES
Y AGROBIOLOGÍA DE SEVILLA



E.U. INGENIERÍA TÉCNICA AGRÍCOLA
"CORTIJO DE CUARTO"
DIPUTACIÓN DE SEVILLA

ESCUELA UNIVERSITARIA DE INGENIERÍA TÉCNICA AGRÍCOLA
CORTIJO DE CUARTO

ENSAYO DE DIVERSAS FORMULACIONES DEL
HERBICIDA HEXAZINONA CON ORGANOARCILLAS PARA
DISMINUIR LAS PÉRDIDAS POR PERCOLACIÓN

Trabajo realizado en el
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla
C.S.I.C.



FACEN-
DA

M/CI-38

2001

GRACIA FACENDA COLORADO

Junio, 2001



INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES
Y AGROBIOLOGÍA DE SEVILLA



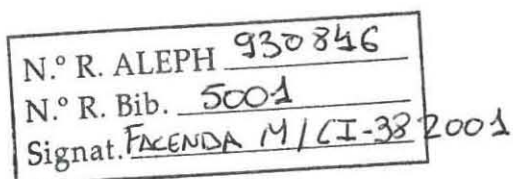
BIBLIOTECA E.U. INGENIERÍA TÉCNICA AGRÍCOLA
"CORTIJO DE CUARTO"
DIPUTACIÓN DE SEVILLA



ESCUELA UNIVERSITARIA DE INGENIERÍA TÉCNICA AGRÍCOLA
CORTIJO DE CUARTO

ENSAYO DE DIVERSAS FORMULACIONES DEL
HERBICIDA HEXAZINONA CON ORGANOARCILLAS PARA
DISMINUIR LAS PÉRDIDAS POR PERCOLACIÓN

Trabajo realizado en el
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla
C.S.I.C.



GRACIA FACENDA COLORADO

Junio, 2001

PROPUESTA DE TRABAJO FIN DE CARRERA

ALUMNO: Gracia Facenda Colorado

DIRECCION Y TELEFONO: C/ Manzaniella, 5. Pl, 4º4. C.P: 41013 Sevilla

teléfono: 954240723

TITULO DEL TRABAJO: ENSAYO DE DIVERSAS FORMULACIONES DEL HERBICIDA HEXAZINONA CON
ORGANOARCILLAS PARA DISMINUIR LAS PÉRDIDAS POR PERCOLACIÓN.



El Profesor

METODOLOGIA PREVISTA: Se obtendrán isotermas de adsorción-desorción de la hexazinona
sobre organoarcillas con capacidades de adsorción medianas y débiles, seleccionadas a partir
de estudios preliminares. Se prepararán tres tipos de formulaciones del herbicida con los ad-
sorbentes con distinto grado de interacción (mezcla física, complejo débil y complejo fuerte)
y con distinto contenido en herbicida (10 y 20%). Se realizarán estudios cinéticos de liberación
del producto activo a partir de las formulaciones, estudios de percolación en columnas y bioen-
sayos de eficacia herbicida para formulaciones seleccionadas.

Sevilla, 11 de Julio

de 2000



El Tutor (en su caso)

El Alumno



OBSERVACIONES:

La compañía autorizada de CSIC.

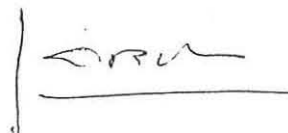
EL PROFESOR DE TFC, ACEPTADA PROPUESTA

REGISTRO DE SECRETARIA

E. U. P. 197

197

10 07 2000





Consejo Superior de Investigaciones Científicas

INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES
Y AGROBIOLOGÍA DE SEVILLA

Avenida de Reina Mercedes, 10. Apartado 1052
41080 Sevilla, España
Tlfno. (95) 462 47 11 - Fax (95) 462 40 02
E-mail: buzón@irnase.csic.es
www.irnase.csic.es

Dra. M. CARMEN HERMOSIN GAVIÑO, Investigadora Científica del C.S.I.C. en el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla,

INFORMA

Que Dña. Gracia Facenda Colorado, estudiante de I.T.A. en EUITA del Cortijo de Cuarto, adscrita a la Universidad de Sevilla, va a realizar en nuestros laboratorios de Química Ambiental su proyecto Fin de Carrera *Ensayo de Diversas Formulaciones del Herbicida Hexazinona con Organoarcillas para Disminuir las Pérdidas por Percolación* bajo mi dirección y la del Dr. Rafael Celis García, para lo que cuenta con el correspondiente permiso de los Servicios Centrales del CSIC. Y para que conste a los efectos oportunos firmo la presente en Sevilla a 7 de Julio del 2000-07-06


Fdo.: M. Carmen Hermosin Gaviño



TÍTULO:

ENSAYO DE DIVERSAS FORMULACIONES DEL HERBICIDA HEXAZINONA CON ORGANOARCILLAS PARA DISMINUIR LAS PÉRDIDAS POR PERCOLACIÓN.

RESUMEN:

Aunque la necesidad de la utilización de productos fitosanitarios en la agricultura actual es, por muchos motivos, incuestionable, hay que tener en cuenta que estos productos son sustancias tóxicas y por tanto constituyen una fuente de contaminación medioambiental. Los herbicidas que presentan más riesgo de contaminación son aquellos que poseen una alta movilidad, como es el caso de aquellos con una elevada solubilidad en agua. Las formulaciones de liberación controlada parecen ser un método eficaz para evitar la contaminación por percolación de estos herbicidas de alta movilidad y, por ello, el interés por el estudio de adsorbentes que actúen como soportes en este tipo de formulaciones ha aumentado considerablemente. En este sentido, las organoarcillas han resultado ser adsorbentes muy interesantes.

El objetivo de este trabajo será optimizar el uso de organoarcillas como soportes para formulaciones de liberación controlada de un herbicida muy móvil, la hexazinona, por medio de estudios realizados tanto a nivel de laboratorio como de campo. Para ello se estudiarán dos organoarcillas con distinta capacidad adsorbente y se investigará el efecto de la relación arcilla:herbicida en las formulaciones.

Se prepararán complejos adsorbente-herbicida, se realizarán estudios de liberación de hexazinona así como estudios de lixiviación y se probará la efectividad biológica del herbicida por medio de bioensayos. Un aspecto muy importante de este trabajo será la realización de un estudio de campo para comparar la efectividad biológica y la movilidad de la hexazinona con las formulaciones que hayan resultado más interesantes.

Este trabajo será llevado a cabo en los laboratorios de Química Ambiental del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, con el correspondiente permiso del C.S.I.C. y bajo la dirección de la Dra. M^a Carmen Hermosín y del Dr. Rafael Celis.

AGRADECIMIENTOS

Quiero hacer constar mi agradecimiento a todos los que han contribuido a la realización de este trabajo:

A la Dirección del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, C.S.I.C, por las facilidades prestadas para la realización de este trabajo.

A la Dra. D^a. María del Carmen Hermosín Gaviño y al Prof. Dr. D. Juan Cornejo Suero por haberme brindado esta oportunidad, así como por su dirección, orientación y el gran interés mostrado.

Al Dr. D. Rafael Celis García por su dirección y orientación, por su paciencia y apoyo incondicional, y por todos los conocimientos que he adquirido gracias a él.

A la Dra. D^a Carmen Ortega por ser la tutora de mi proyecto y por todas las facilidades prestadas.

Al I.T.A D. Manuel Fernández Ruiz, encargado de la finca experimental “La Hampa”, por su colaboración e interés prestados para la realización del experimento de campo.

A la Dra. D^a. Lucia Cox Meana, a la Dra. D^a. M^a José Carrizosa Vila, al I.T.A D. Javier Belderráin González, por su colaboración y compañerismo, y especialmente a la I.T.A D^a M^a Jesús Calderón Reina por la confianza y apoyo mostrado.

A mis compañeros Marta, Pili, María y Angel por su apoyo y compañerismo.

A mi hermana M^a Esperanza y a Marcelo, por haberme apoyado y animado en todo momento. Y especialmente a mis padres, Juan y Gracia, por todo el cariño, ánimo y apoyo que siempre me han dado, a quienes dedico este trabajo.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN.....	1
I.1. Dinámica de los plaguicidas en el suelo.....	6
I.1.1. Procesos de transferencia.....	7
I.1.1.1. Adsorción-desorción.....	7
I.1.1.2. Lixiviación.....	19
I.1.1.3. Volatilización.....	25
I.1.1.4. Escorrentía.....	25
I.1.1.5. Difusión y arrastre.....	26
I.1.1.6. Absorción por plantas y microorganismos.....	26
I.1.2. Procesos de transformación.....	27
I.1.2.1. Degradación química.....	27
I.1.2.2. Biodegradación.....	27
I.1.2.3. Fotodegradación.....	28
I.2. Agricultura sostenible: métodos para minimizar la contaminación por plaguicidas.....	30
I.2.1. Propiedades adsorbentes de las arcillas y su aplicación para combatir la contaminación por plaguicidas.....	31
I.2.2. Papel de las organoarcillas en la remediación de la contaminación.....	34
I.2.3. Papel de las organoarcillas en la prevención de la contaminación: Técnicas de liberación controlada de plaguicidas.....	35
II. OBJETIVOS.....	38
III. MATERIALES Y MÉTODOS.....	42
III.1. Materiales.....	43
III.1.1 Herbicida.....	43
III.1.2. Suelo.....	44

III.1.3. Preparación de las organoarcillas.....	45
III.1.4. Preparación de las formulaciones organoarcilla-herbicida.....	46
III.2. Métodos.....	48
III.2.1. Análisis del herbicida.....	48
III.2.2. Estudios de adsorción.....	48
III.2.3. Cinéticas de liberación en agua y en suspensión suelo-agua.....	49
III.2.4. Lixiviación en columnas de suelo.....	50
III.2.5. Bioensayos.....	53
III.2.6. Estudio de campo.....	53
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	56
IV.1. Características de los adsorbentes utilizados y preparación de los complejos adsorbente-herbicida.....	57
IV.2. Cinéticas de liberación.....	60
IV.2.1. Cinéticas de liberación en agua.....	60
IV.2.2. Cinéticas de liberación en suspensión suelo-agua.....	64
IV.3. Experimento de lixiviación en columnas de suelo.....	68
IV.3.1. Formulaciones basadas en la organoarcilla SA-HDTMA.....	68
IV.3.2. Formulaciones basadas en la organoarcilla SA-FTMA.....	71
IV.4. Bioensayos.....	74
IV.5. Estudio de campo.....	78
V. CONCLUSIONES.....	82
VI. BIBLIOGRAFÍA.....	85

I. INTRODUCCIÓN

Es un hecho conocido que la producción agrícola ha estado sufriendo continuamente a escala mundial enormes pérdidas, debido a la actuación de un gran número de parásitos que atacan a los cultivos y causan enfermedades muy diversas (Navarro Blaya, 1986). Esta situación derivó en la necesidad de una utilización masiva de plaguicidas, consiguiéndose así un incremento importante en el rendimiento de las cosechas. Al hablar de plaguicidas se incluyen insecticidas, herbicidas, fungicidas, nematocidas y otras sustancias químicas con el mismo fin (Cheng, 1990). Con el paso del tiempo el uso abusivo de estos productos ha ido provocando una considerable alarma social al ser cada vez más numerosas las aguas superficiales y subterráneas que se han visto afectadas por concentraciones apreciables de insecticidas, herbicidas y otros productos fitosanitarios.

Aunque el uso de plaguicidas en la agricultura actual es indispensable, hay que tener en cuenta que estos productos son sustancias químicas tóxicas y, por tanto, constituyen una fuente de contaminación medioambiental (Wauchope, 1978; Bouwer y col., 1988; Hallberg, 1989; Leistra y Boesten, 1989; Ritter y col., 1994; Templeton y col., 1998). Muchos autores han puesto de manifiesto su preocupación no sólo por el impacto medioambiental sino también por su efecto sobre la salud humana (Graham, 1970; Vandesbosch, 1977; Weir y Shapiro, 1981; Hay, 1982). Otros autores se pronuncian en defensa del uso de plaguicidas apuntando a los beneficios en el incremento de la producción de alimentos y en el

control de insectos vectores (Maddox, 1972; Beatty, 1973; Claus y Bolander, 1977; Barrons, 1981). No obstante, todos ellos están de acuerdo sobre la necesidad de un mejor conocimiento de estas sustancias y de su utilización racional (Madhun y Freed, 1990). La alarma social provocada por el uso de plaguicidas es comprensible si tenemos en cuenta que no sólo se han encontrado residuos en las zonas en las que se aplican (contaminación puntual) sino también en suelos no agrícolas, en la atmósfera y en aguas superficiales y subterráneas (contaminación difusa).

Actualmente se tiende a una agricultura sostenible, en la que si bien es importante la producción, más importante aun es asegurar que nuestros suelos mantengan estas producciones a lo largo de los años. De hecho, en los últimos años, el uso de plaguicidas ha sufrido una evolución tanto en las características de los compuestos usados como en las dosis de aplicación. En la actualidad se tiende a plaguicidas más hidrofílicos, con una moderada o baja adsorción y mucho menos persistentes, frente a los primeros plaguicidas que poseían una alta hidrofobicidad, alta adsorción y alta persistencia. Con ello se pretende que el plaguicida permanezca en el suelo tan solo el tiempo necesario para que cumpla su función y posteriormente se degrade a compuestos no tóxicos.

En cuanto a las dosis de aplicación, éstas se han reducido al utilizar plaguicidas cada vez más eficaces, lo que presenta dos ventajas, una desde el punto de vista económico y otra desde el punto de vista medioambiental. Por una parte, la reducción de la cantidad de producto aplicado por hectárea lleva consigo una reducción considerable de los costes en productos fitosanitarios y, por otra, se reduce la presencia de residuos en suelos y aguas superficiales y subterráneas. La Figura 1 refleja esta disminución en las dosis de aplicación recomendadas para diferentes clases de herbicidas introducidos desde los años 40 hasta la actualidad.

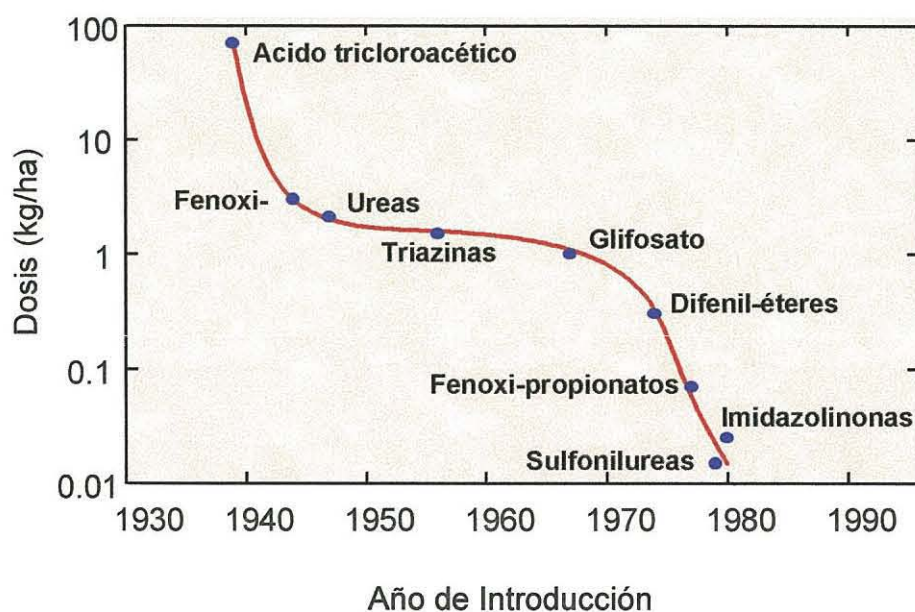


Figura 1. Evolución de las dosis de aplicación recomendadas para diferentes clases de herbicidas introducidos desde 1940.

La necesidad de proteger y devolver la salud a los suelos y acuíferos afectados por la presencia de plaguicidas ha ido estimulando el empleo de prácticas agronómicas encaminadas a minimizar la contaminación, por ejemplo a través del perfeccionamiento de las formulaciones de los plaguicidas. Una importante línea de investigación en este aspecto es el uso de minerales de la arcilla (inalterados y modificados) como soportes en formulaciones de liberación lenta de plaguicidas para reducir las pérdidas por transporte y, por tanto, el impacto de estas sustancias en el medio ambiente. En este trabajo se presenta un estudio de laboratorio y de campo encaminado a evaluar y optimizar el uso de arcillas modificadas con cationes orgánicos (organoarcillas) como soportes en formulaciones de liberación lenta del herbicida hexazinona, que es un herbicida susceptible de grandes pérdidas por lavado debido a su elevada solubilidad en agua. A continuación se hace una breve introducción acerca de los diferentes

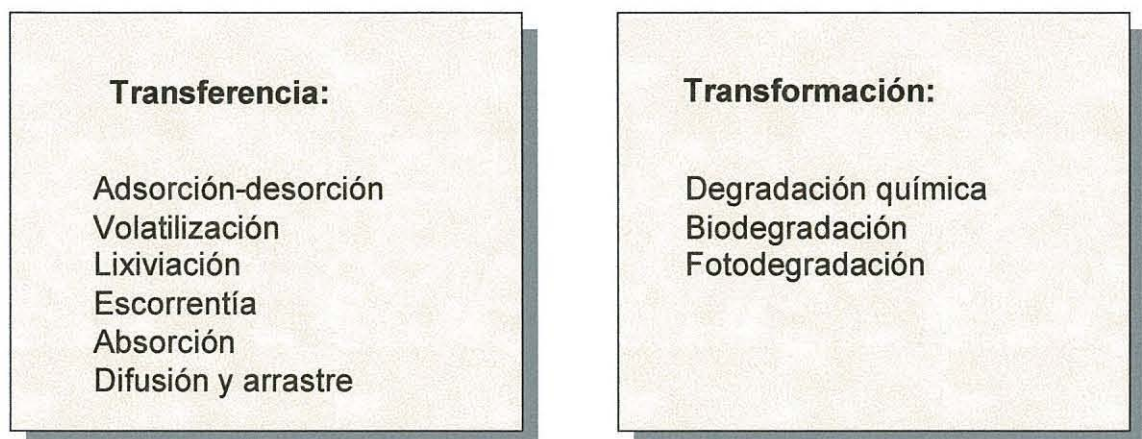
procesos que determinan la dinámica de los plaguicidas en el suelo, de las propiedades adsorbentes de las arcillas y de su aplicación en la lucha contra la contaminación por plaguicidas, para posteriormente presentar y discutir los resultados del trabajo.

I.1 DINÁMICA DE LOS PLAGUICIDAS EN EL SUELO

La presencia de plaguicidas en los suelos se debe fundamentalmente a su aplicación directa al suelo y a su deposición cuando se aplican en las partes aéreas de las plantas. En menor proporción, los plaguicidas pueden también llegar al suelo a través de restos vegetales que quedan en el suelo al recolectar el cultivo o de restos suspendidos en la atmósfera y que son transportados por el viento o la lluvia.

Una vez en el suelo, el plaguicida está sometido a una serie de procesos que determinan su dinámica y que pueden agruparse en procesos de transferencia o transporte y procesos de transformación o degradación (Figura 2). Los procesos de transferencia son aquellos por los que el plaguicida pasa de un medio a otro sin experimentar transformación química y, por tanto, conservando la “carga contaminante”. Los procesos de transformación son aquellos por los que las moléculas de plaguicidas se transforman o degradan en otros compuestos que pueden ser de igual, mayor o menor toxicidad.

Figura 2. Procesos de transferencia y transformación que determinan la dinámica de los plaguicidas en el suelo.



Todos estos procesos están relacionados entre sí (Figura 3), considerándose a menudo que el proceso de adsorción-desorción es el que, directa o indirectamente, condiciona en mayor medida la magnitud de los demás (Navarro Blaya, 1986). Un conocimiento exhaustivo de todos estos procesos es fundamental para conseguir el efecto deseado y a la vez evitar efectos perjudiciales sobre la salud humana y el medio ambiente. El objetivo es conseguir, potenciando unos procesos y reduciendo otros, una máxima eficacia del producto unida a un mínimo impacto ambiental. A continuación se describen brevemente cada uno de estos procesos.



Figura 3. Procesos que condicionan la dinámica de los plaguicidas.

I.1.1. Procesos de transferencia

I.1.1.1. Adsorción-desorción.

El proceso de adsorción es el paso de un soluto desde una fase líquida o gaseosa a la superficie de una fase sólida sin producir cambios en la composición de esta última (Osgerby, 1970). A la fase sólida se le denomina adsorbente y al

material adsorbido a ella adsorbato. El adsorbato puede ser tanto una especie iónica como una molécula neutra y este proceso podría llevarse a cabo tanto en los macroporos como en los microporos del suelo (Calvet, 1989).

Los coloides del suelo se encuentran hidratados por una capa de agua de mayor o menor espesor y por ello los procesos de adsorción ocurren generalmente entre la fase sólida y la solución del suelo. Sólo en casos de extrema aridez se dan casos de adsorción sólido-gas (Pignatello, 1989). El origen del fenómeno de adsorción de plaguicidas en el suelo es la atracción molecular entre los plaguicidas y los componentes minerales y orgánicos del suelo (Bailey y White, 1970; Calvet, 1989). El proceso inverso a la adsorción se denomina desorción y está mucho menos estudiado (Beck y col., 1993). La desorción de las moléculas adsorbidas puede ser total (Bowman y Sans, 1985; Wauchope y Myers, 1985), en cuyo caso hablamos de adsorción reversible, o puede no serlo en gran medida (Bowman y Sans, 1977; Di Toro y Horzempa, 1982; Koskinen y Cheng, 1983; Celis y Koskinen, 1999), hablando en este caso de adsorción irreversible.

Los principales factores que influyen en los procesos de adsorción-desorción de los plaguicidas en el suelo son:

- a) La composición coloidal del suelo.
- b) La naturaleza química del plaguicida.
- c) Las características de la solución del suelo (pH, naturaleza y concentración de sales).
- d) Otros factores como la temperatura, la humedad del suelo o el tiempo de residencia del plaguicida en el suelo.

a) Composición coloidal del suelo.

La capacidad de adsorción de un suelo está relacionada con la composición de éste y fundamentalmente con su fracción arcilla (también denominada fracción activa), caracterizada por su pequeño tamaño ($< 2\mu\text{m}$). Por su elevada superficie específica y reactividad superficial, los componentes de la fracción arcilla (filosilicatos, óxidos metálicos, sustancias húmicas) se consideran los principales responsables de las interacciones que tienen lugar entre la fase sólida del suelo y los compuestos orgánicos que a él llegan, principalmente en disolución. Los componentes de la fracción arcilla o coloidal del suelo pueden agruparse en inorgánicos y orgánicos.

La **fracción coloidal inorgánica** del suelo está compuesta en su mayoría por minerales de la arcilla y por óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos metálicos, fundamentalmente de Fe y Al.

Los minerales de la arcilla aparecen como resultado del proceso de edafización de algunas rocas (especialmente feldespatos y micas), que después de haber experimentado diversas acciones físicas, sufren una serie de procesos químicos y microbiológicos que reducen su diámetro a menos de $2\mu\text{m}$. Son silicatos laminares cuya estructura se puede derivar de la unión de unidades tetraédricas Si-O y unidades octaédricas Al-(O-OH) ó Mg-(O-OH). Capas bidimensionales de tetraedros condensan con capas bidimensionales de octaedros para dar láminas cuyo apilamiento origina la estructura global del mineral. Existen dos tipos fundamentales de estructuras laminares:

Minerales 1:1. Cada lámina se forma por la condensación de una capa tetraédrica con una capa octaédrica y las láminas se unen entre sí por puentes de hidrógeno O-HO de capas adyacentes. En general, las láminas de estos minerales son eléctricamente neutras o poseen una carga permanente negativa muy

pequeña. El origen de ésta son las sustituciones isomórficas de cationes como el Si^{4+} de las capas tetraédricas por otros cationes de un tamaño parecido pero de inferior carga, por ejemplo Al^{3+} . Además, en medio ácido, pueden existir sitios con carga positiva que se atribuyen a grupos hidroxilos protonados de los bordes de las capas octaédricas.

Minerales 2:1. Cada lámina está constituida por una capa octaédrica situada entre dos capas tetraédricas de forma que la unión entre láminas tiene lugar a través de fuerzas de Van der Waals entre átomos de oxígeno de capas adyacentes. Las sustituciones isomórficas son más numerosas y variadas que en el caso de los minerales 1:1. De hecho, los minerales del tipo 2:1 se clasifican en grupos atendiendo a la carga negativa permanente de las láminas (Tabla 1).

Tabla 1. Carga laminar y capacidad de intercambio catiónico (CIC) de minerales de la arcilla del tipo 2:1.

Mineral	Carga laminar (mol _c /celda unidad)	CIC (meq/100g)
Vermiculitas	1-1.5	100-150
Montmorillonitas	0.5-1	80-150
Ilitas	1.3-1.5	10-40
Micas	2	<10

Al ser la montmorillonita y la vermiculita los minerales que tienen mayor superficie específica y capacidad de intercambio catiónico (CIC), su capacidad de adsorción de compuestos orgánicos es mayor que minerales de la arcilla no expansibles (Weber y col., 1986; Sánchez-Camazano y Sánchez Martín, 1990; Cox y col., 1993; Hermosín y col., 1993).

La adsorción de plaguicidas en los minerales de la arcilla puede ocurrir en los bordes del mineral, a través de los cationes de cambio interlaminares o a través del agua de hidratación de éstos (Calvet, 1989). No obstante, recientemente se ha puesto de manifiesto que los micrositios hidrófobos situados entre las cargas de los espacios interlaminares pueden adsorber moléculas orgánicas neutras por simple interacción hidrofóbica (Laird, 1996; Celis y col., 1997) o incluso por interacción donador-aceptor de electrones (Hederlain y Schwarzenbech, 1993; Weissmahr y col., 1997).

Junto a los minerales de la arcilla, los óxidos metálicos son, por su elevada superficie específica y reactividad superficial, importantes adsorbentes de plaguicidas, como por ejemplo los herbicidas aniónicos. Casi todos los suelos contienen al menos una pequeña proporción de óxidos metálicos coloidales (hidróxidos, oxihidróxidos y óxidos propiamente dichos). Los óxidos de aluminio, silicio y sobre todo los de hierro son especialmente abundantes (Ahlrichs, 1972; Schwertman y Taylor, 1989).

Los **componentes orgánicos** de la fracción coloidal de los suelos se pueden dividir en dos grandes grupos: sustancias no húmicas y sustancias húmicas.

Sustancias no húmicas. El grupo de compuestos orgánicos conocido como sustancias no húmicas está formado por glúcidos, proteínas, lípidos, ácidos orgánicos y otros compuestos de bajo peso molecular procedentes de restos de animales y vegetales para los que es posible asignar una fórmula molecular precisa de las subunidades que la componen. El tiempo de vida medio de estas sustancias en el suelo es relativamente corto (Khan, 1980).

Sustancias húmicas. Las sustancias húmicas se forman a partir de las sustancias no húmicas a través de procesos de biodegradación y de síntesis. Son mucho más estables, por lo que constituyen el grueso de la materia orgánica de la

mayoría de los suelos (Khan, 1980). Las sustancias húmicas se caracterizan por tener una estructura química compleja, amorfa y de naturaleza aromática. Están constituidas por un conjunto de sustancias altamente polimerizadas, de elevado peso molecular, carácter ácido, color oscuro y con propiedades coloidales e hidrofílicas muy marcadas. Estudios recientes parecen indicar que las sustancias húmicas son predominantemente lineales con puentes de unión entre diferentes puntos de los tramos lineales. En suspensión acuosa adoptan una conformación globular exponiendo las regiones hidrofílicas hacia el exterior y las regiones más hidrofóbicas hacia el interior (Oades, 1989).

Las sustancias húmicas se clasifican en tres grupos atendiendo a su solubilidad:

Ácidos húmicos: solubles en álcali, pero insolubles en ácido.

Ácidos fúlvicos: solubles tanto en álcali como en ácido.

Huminas: insolubles en álcali y en ácido.

Estas tres categorías de sustancias húmicas se diferencian en el grado de polimerización, en el peso molecular, en la estructura y en la cantidad de grupos funcionales (Schnitzer y Khan, 1972). Estos últimos son muy numerosos y variados e incluyen grupos carboxilos, carbonilos, hidroxilos, aminos, etc. Los grupos carboxilos e hidroxilos son los principales responsables de su elevada capacidad de intercambio catiónico (CIC). Por su naturaleza aromática y contenido en grupos funcionales, las sustancias húmicas tienen un doble carácter hidrófobo e hidrófilo.

Por su carácter hidrófobo, tradicionalmente se ha considerado a la materia orgánica del suelo como la principal responsable de la adsorción de los plaguicidas y especialmente de los plaguicidas no iónicos (Hamaker y Thompson, 1972). Incluso se asume frecuentemente que la adsorción de un plaguicida en un

suelo (K_d) es directamente proporcional al contenido en materia orgánica del suelo considerado (f_{MO}):

$$K_d = K_{MO} \cdot f_{MO}$$

La constante de proporcionalidad, K_{MO} , puede usarse para predecir la adsorción en otros suelos a partir de su contenido en materia orgánica y por ello se incorpora en numerosos modelos como indicador de la adsorción. Sin embargo, cada vez existen más evidencias de que en numerosas situaciones, como es el caso de plaguicidas iónicos o de elevada polaridad, suelos con bajos contenidos en materia orgánica o suelos con altos contenidos en arcillas, no es correcto ignorar el papel de las superficies minerales en el proceso de adsorción (Laird, 1996). Hermosín y Cornejo (2000) proponen que en el caso de plaguicidas polares o suelos con bajos contenidos en materia orgánica, la adsorción podría estar relacionada con el contenido en arcilla en su conjunto, es decir, la suma de los coloides orgánicos y minerales, más que con el contenido en materia orgánica. La predicción de la adsorción a partir de la composición coloidal es aún más compleja si tenemos en cuenta que los procesos de asociación entre los diferentes componentes del suelo pueden alterar en gran medida la capacidad adsorbente de los componentes individuales.

b) Naturaleza química del plaguicida.

Otro de los factores que más determina la adsorción de los plaguicidas en el suelo es la naturaleza química de la molécula de plaguicida. La mayoría de los plaguicidas que se usan en la actualidad son compuestos orgánicos de moléculas generalmente pequeñas y de peso molecular entre 100 y 400 g/mol. El conocimiento de sus propiedades físico-químicas permite realizar una estimación

sobre el comportamiento en la adsorción. Entre las características que parecen más determinantes destacan:

Estructura molecular. Según Bailey y White (1970), los factores estructurales que determinan el carácter químico de los plaguicidas y, por tanto, su influencia en la adsorción son :

- La naturaleza de los grupos funcionales, como hidroxilo (-OH), carbonilo (C=O), carboxilo (-COOH) o amino (-NH₂).
- La naturaleza de los grupos sustituyentes, los cuales tienden a alterar el comportamiento de los grupos funcionales.
- La posición de los grupos sustituyentes respecto al grupo funcional.
- La magnitud y presencia de insaturaciones, que pueden afectar al balance hidrofílico- hidrofóbico.

Estos factores son responsables de ciertas características químicas como la acidez o basicidad y la polaridad de la molécula.

Carga. La carga del plaguicida y su distribución en la molécula determinan los centros de adsorción. Los plaguicidas iónicos, por ejemplo, se adsorben directamente sobre los centros de carga de las partículas del suelo (cambio iónico) mientras los ionizables muestran una fuerte dependencia del pH.

Tamaño molecular. El peso molecular puede tener un efecto notable sobre la magnitud de la adsorción. Experimentalmente se ha demostrado que las grandes moléculas se fijan mucho menos sobre las arcillas, pero en cambio favorecen la atracción hidrófoba y de Van der Waals con los componentes orgánicos.

Solubilidad en agua. Según Chiou y Kile (1994), existe una relación inversa entre la solubilidad en agua de un compuesto orgánico y su adsorción a la materia orgánica del suelo, pero esta relación varía considerablemente según la polaridad del compuesto. En el caso de que la adsorción ocurra en los componentes minerales, generalmente más abundantes, esta relación suele ser la contraria, cuanto más polar y más soluble es el plaguicida mayor es la adsorción.

c) Características de la solución del suelo.

El pH del suelo tiene una gran importancia especialmente en la adsorción de especies iónicas ya que determina la carga superficial de los compuestos con carga variable del suelo así como la forma que, según su naturaleza química, presenta la molécula de plaguicida.

La composición de la solución del suelo influye en gran medida en la adsorción de iones orgánicos. Además, la composición de la solución del suelo también puede influir en la solubilidad del plaguicida (Clay y col., 1988), afectando por tanto indirectamente a la adsorción. En el caso de moléculas neutras, Calvet y col. (1980) han observado que un incremento en la fuerza iónica por encima de la unidad da lugar a un incremento en la adsorción.

d) Otros factores: humedad, temperatura, tiempo de residencia.

Humedad del suelo. El contenido de humedad del suelo tiene una gran importancia en el grado de adsorción y en la bioactividad de los plaguicidas, tanto en fase de vapor como en fase acuosa (Bailey y col., 1964). En general la adsorción aumenta al disminuir el contenido en agua del suelo (Hance, 1977; Calvet, 1989), ya que la evaporación de ésta lleva consigo la aparición de sitios de adsorción en las superficies hidrófilas de los coloides minerales. En el caso de plaguicidas muy volátiles, se ha observado que la efectividad biológica es mayor

en suelos secos que en suelos húmedos (Aston y Sheets, 1959; Bailey y White, 1964; Perís y col., 1983).

Según Chiou y Shoup (1985), dependiendo de la humedad del suelo, los constituyentes minerales y orgánicos se comportan de forma diferente en la retención de compuestos orgánicos. En suelos secos la adsorción de compuestos orgánicos se debe principalmente a los componentes minerales, mientras que en suelos húmedos es la materia orgánica la que juega un papel más importante. El suelo se comportaría como un adsorbente doble, en el que la fracción mineral se comportaría como un adsorbente sólido convencional y la fracción orgánica como un medio de partición, de forma que en solución acuosa la retención de compuestos orgánicos poco solubles consistiría principalmente en una partición del soluto entre la fase líquida del suelo y la materia orgánica (Chiou, 1989).

Temperatura. Los procesos de adsorción son exotérmicos, mientras que los de desorción son endotérmicos (Clark, 1974), por lo que un incremento en la temperatura dará lugar a una disminución de la adsorción y a un aumento de los procesos de desorción. Por otra parte, la temperatura afecta a la solubilidad de los plaguicidas, afectando también indirectamente a la adsorción.

Tiempo de residencia. Se ha puesto de manifiesto que la adsorción de plaguicidas por los componentes del suelo aumenta con el tiempo de contacto (Calvet y col., 1980; Cox y col., 1998). En general, el proceso de adsorción consta de una fase rápida, normalmente ligada a una adsorción más débil y reversible, seguida de una adsorción más lenta normalmente asociada a sitios de adsorción más fuerte e irreversible (Wu y Geschwend, 1986; Pignatello y Xing, 1996).

Medida de la adsorción. Para poder investigar los mecanismos de adsorción y obtener resultados comparativos es necesario su medida y caracterización, tanto

para diferentes plaguicidas como para suelos diferentes y en diversas condiciones (Beck y col., 1993).

El estudio de la adsorción-desorción se realiza mediante isothermas, definidas como la cantidad de producto adsorbido a distintas concentraciones y a una misma temperatura y quedan representadas como la cantidad de producto adsorbido por el suelo frente a la concentración existente de dicho producto en la disolución en equilibrio. La forma que adopta la isoterma es una característica importante ya que proporciona información acerca de los mecanismos de adsorción (Calvet, 1989). Según Giles y col. (1960) existen cuatro tipos de isothermas características (Figura 4):

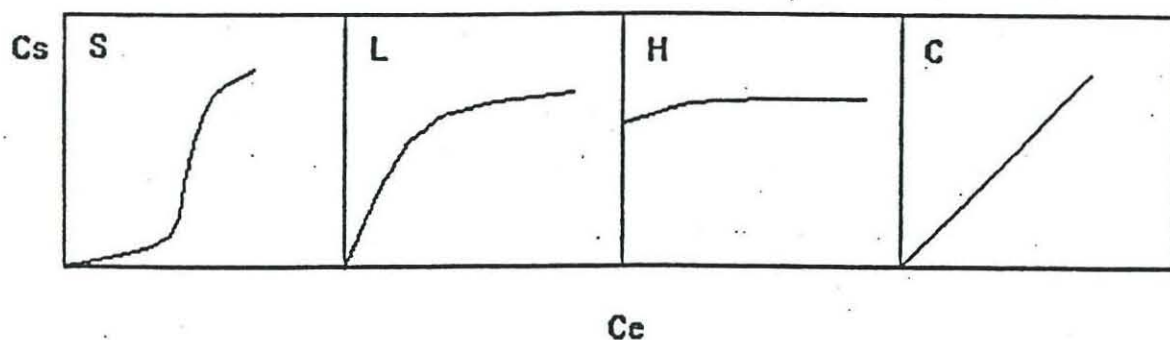


Figura 4. Tipos de isothermas de adsorción según Giles y col. (1960).

- *Isotherma tipo S.* A medida que aumenta la concentración de soluto la adsorción se ve facilitada. Estas isothermas indican: a) una interacción específica entre el soluto y el adsorbente; b) una atracción intermolecular moderada entre las moléculas de soluto y c) competencia entre el soluto y el disolvente por los sitios específicos de adsorción.

- *Isotermas tipo L.* La curvatura de la isoterma indica que a medida que transcurre la adsorción aumenta la dificultad para que las moléculas de soluto encuentren sitios de adsorción vacantes. Estas isotermas suelen indicar una adsorción a sitios específicos con poca competencia entre el soluto y el disolvente por los sitios de adsorción.

- *Isotermas tipo C.* Se caracterizan por una relación lineal entre la cantidad de soluto adsorbido y la concentración del mismo en la disolución en equilibrio. Estas isotermas se suelen dar para adsorbentes porosos y relativamente puros y en el caso de que haya una mayor atracción entre el soluto y el adsorbente que entre el soluto y el disolvente. Ejemplos de este tipo de isotermas son las que se dan en interacciones entre compuestos no iónicos y superficies orgánicas. La mayoría de los compuestos químicos en un estrecho rango de concentración dan este tipo de isoterma en cualquier adsorbente.

- *Isotermas tipo H.* Son un caso especial de las isotermas tipo L y se presentan cuando existe una afinidad tan alta entre el soluto y la superficie adsorbente que a concentraciones bajas la adsorción es total. Suele darse para adsorbatos de elevado peso molecular y es poco habitual. Ejemplos de estas isotermas son interacciones entre grandes cationes orgánicos y arcillas o ácidos húmicos.

Las isotermas de adsorción suelen ajustarse a ecuaciones matemáticas, siendo la ecuación de Freundlich una de las más utilizadas:

$$C_s = K_f \cdot C_e^{N_f}$$

donde

C_s = cantidad de plaguicida adsorbido.

C_e = concentración de plaguicida en la disolución en equilibrio con el suelo.

K_f = constante relacionada con la capacidad de adsorción del adsorbente.

N_f = constante relacionada con la forma de la isoterma de adsorción.

Los valores de K_f y N_f pueden obtenerse del ajuste lineal del $\log C_s$ frente al $\log C_e$. Los valores de K_f permiten comparar las distintas capacidades de adsorción de distintos plaguicidas y de distintos suelos, si bien estas comparaciones sólo deben realizarse cuando se hayan utilizado variables experimentales similares (Bowman y Sans, 1985). Los valores de N_f proporcionan información acerca de la forma de la isoterma. Cuando $N_f = 1$, existe una relación lineal entre C_s y C_e (isoterma tipo C), isothermas del tipo L dan valores de $N_f < 1$ e isothermas del tipo S dan valores de $N_f > 1$.

I.1.1.2 Lixiviación.

El proceso de lixiviación consiste en el movimiento vertical del plaguicida a través del suelo debido al agua de lluvia o riego pudiendo reducir la efectividad biológica del plaguicida y producir la contaminación de aguas subterráneas. El balance entre la velocidad de transporte del plaguicida a través del suelo y la adsorción y degradación a lo largo de su perfil determinan el riesgo de contaminación de acuíferos y aguas subterráneas (Bowman, 1989).

Los principales factores que afectan a la lixiviación son la adsorción del plaguicida a los coloides del suelo, la estructura del suelo, las características físico-químicas del plaguicida, la intensidad y frecuencia del agua de lluvia y riego y las prácticas culturales, como la adición de enmiendas orgánicas o el tipo de laboreo.

a) Adsorción a los coloides del suelo. La movilidad de los plaguicidas a lo largo del perfil del suelo aumenta con la solubilidad del plaguicida y disminuye con la adsorción (Beck y col., 1993). Como ya se ha mencionado, los

componentes del suelo más importantes para la adsorción son la materia orgánica y los coloides minerales.

En los horizontes más superficiales la materia orgánica suele ser el factor determinante de la adsorción de plaguicidas, impidiendo o reduciendo los procesos de lixiviación, mientras que a medida que va aumentando la profundidad, son los minerales de la arcilla y los óxidos metálicos los que controlan los procesos de adsorción-desorción (Beck y col., 1993). Con los procesos de desorción, los plaguicidas vuelven a estar en disolución y por lo tanto pueden movilizarse a lo largo del perfil del suelo mediante los procesos de percolación (Worral y col., 1999). Los coloides en suspensión pueden dar lugar a un transporte facilitado (Figura 5), que desde el punto de vista medioambiental será muy relevante en el caso de: a) partículas coloidales en suspensión abundantes; b) plaguicidas fuertemente adsorbidos y c) plaguicidas de baja solubilidad en agua.

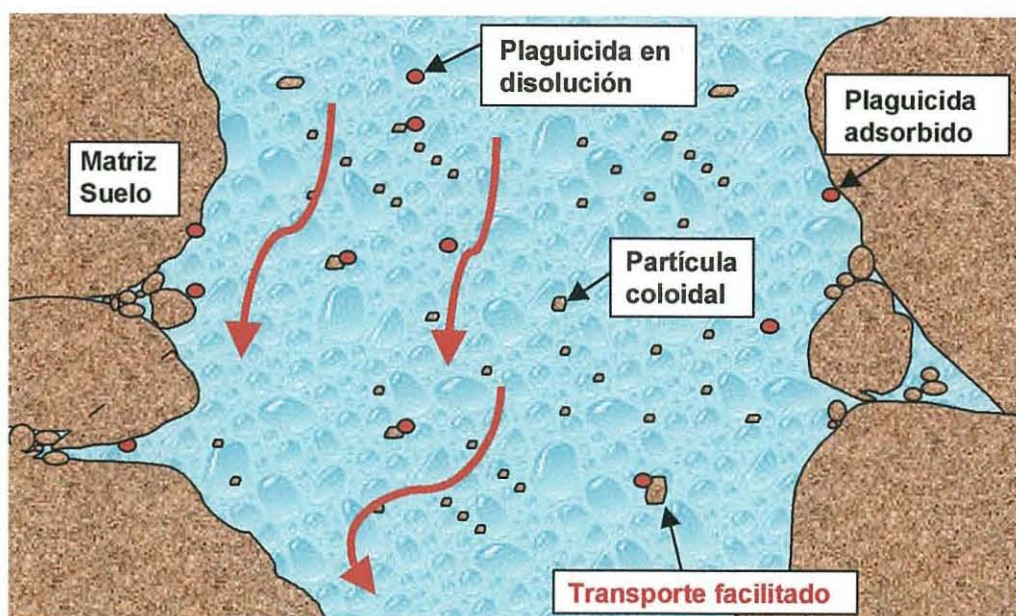


Figura 5. Transporte facilitado de plaguicidas en el suelo.

b) Estructura del suelo. El movimiento vertical de los plaguicidas en el suelo tiene lugar a través de: a) macroporos (flujo preferencial) donde predominan los procesos de transporte hidrodinámico y difusión y b) lentamente, a través de los microporos donde predominan los procesos de difusión, adsorción y degradación, habiéndose demostrado que un mismo compuesto puede comportarse de forma diferente en suelos con distinta porosidad (Cox y col., 1994).

c) Características físico-químicas del plaguicida. Las principales características del plaguicida que van a influir en su lixiviación son la ionizabilidad, solubilidad en agua, presión de vapor y el carácter hidrofóbico (Weber y col, 1980).

En general los plaguicidas neutros y poco solubles en agua son muy retenidos por los componentes del suelo y presentan un bajo potencial de lixiviación. Por el contrario, los plaguicidas aniónicos y aquellos muy solubles en agua, como la hexazinona, son muy móviles debido a su bajo grado de retención.

d) Intensidad y frecuencia del agua de riego. La intensidad, frecuencia, distribución y estacionalidad del agua aplicada afectan en gran medida al movimiento y distribución de los plaguicidas en el suelo. La retención del plaguicida en el suelo, tras su aplicación, aumenta progresivamente con el tiempo, por lo que las lluvias al principio de la aplicación tienen una gran influencia en la cantidad de herbicida lavado y por tanto en la contaminación (Wauchope, 1978). De este modo, cuando los plaguicidas son aplicados en otoño el riesgo de lavado y por tanto de contaminación será mayor que si el plaguicida es aplicado durante la primavera, ya que en este último caso el plaguicida permanecerá más tiempo en el horizonte superficial donde su degradación se verá favorecida por las altas temperaturas estivales (Nicholls, 1988).

e) Prácticas culturales. El tipo de laboreo y la adición de enmiendas influyen en la movilidad del plaguicida, ya que estas prácticas pueden alterar la estructura y porosidad del suelo.

El tipo de laboreo influye en las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo y, por tanto, en la lixiviación de los plaguicidas. La tendencia actual es sustituir el laboreo tradicional por el laboreo de conservación debido a que se incrementa el ahorro energético y la infiltración de agua y se reduce la erosión, aunque se requieren mayores dosis de herbicidas (Arrúe, 1997).

Existe una gran controversia entre el efecto del tipo de laboreo y la lixiviación de plaguicidas. Algunos autores encuentran una menor lixiviación bajo laboreo de conservación y lo atribuyen a un mayor contenido en materia orgánica en los primeros centímetros de suelo, lo que favorece los procesos de adsorción y degradación del plaguicida, reduciendo así la lixiviación (Cox y col., 1996; Calderón y col., 1999). Otros autores han observado una mayor lixiviación atribuyéndolo al flujo preferencial del plaguicida a través de los macroporos del suelo, que bajo este tipo de laboreo no se destruyen (Isensee y Sadeghi, 1995).

La adición de enmiendas orgánicas puede aumentar la lixiviación por favorecer la infiltración del agua, pero también puede reducir la porosidad del suelo reduciendo la lixiviación (Cox y col., 1997). En general, la materia orgánica insoluble aumenta la adsorción y disminuye la lixiviación, mientras que la materia orgánica soluble tiene un efecto más variable (Celis y col., 1998; Cox y col., 2001).

Métodos de estudio de la lixiviación. La movilidad de los plaguicidas en el suelo puede estudiarse en condiciones de campo o en condiciones de laboratorio. Las ventajas de los estudios de campo son las siguientes: a) proporcionan unas

condiciones ambientales más reales; b) el suelo mantiene su estructura y, por tanto, mantiene las características que condicionan el movimiento de agua y solutos. Los inconvenientes son: a) mayor complejidad; b) dificultad de recolección de lixiviados; c) la posible dilución de los plaguicidas por agua; d) el movimiento lateral del agua fuera de los puntos de muestreo; e) la profundidad a la que se realizan las tomas de muestras (Leake, 1991).

Los métodos más utilizados para el estudio de la lixiviación en el campo son:

Extracciones. A partir del análisis de muestras tomadas a diferentes profundidades y a diferentes tiempos tras la aplicación del producto se puede evaluar el potencial de lixiviación.

Lisímetros. Método intermedio entre los estudios de parcelas y los estudios de laboratorio. Se encuentran bajo las mismas condiciones reales de campo; pero son sistemas cerrados, por lo que se puede controlar perfectamente el agua que percola en el suelo (Bergstrom, 1990). Normalmente consisten en tubos de acero inoxidable o de PVC de diámetro y longitud variable, no superior a 1.5 m, que suele ser el límite máximo de la rizosfera (Herrechen, 1990).

Las ventajas del estudio de movilidad de plaguicidas en condiciones de laboratorio son: a) obtener condiciones estandar y b) poder estudiar la influencia de un factor determinado haciendo variar éste sin producir cambios en los demás. Las técnicas de laboratorio más utilizadas son:

Cromatografía de capa gruesa. Consiste en una capa de suelo colocada sobre una bandeja, con una ligera elevación en un extremo (pendiente ~15%). El plaguicida se aplica en la parte elevada y, con una mecha de tela sumergida por

un extremo en un recipiente, se aplica el agua. Para estudiar como se ha movido el plaguicida puede realizarse un bioensayo o bien analizar el suelo.

Columnas de suelo. Es una de las técnicas más utilizadas para el estudio de la movilidad de los plaguicidas. Con este método se puede estudiar la movilidad de distintos plaguicidas en suelos iguales o en suelos diferentes, la influencia de las prácticas culturales, etc. (Weber y col., 1980). Fundamentalmente existen dos tipos de columnas:

a. Columnas de suelo empaquetadas a mano. Su principal ventaja es la reproducibilidad de los resultados. Con ellas se suele estudiar la influencia de las propiedades físico-químicas de los suelos en la movilidad de los plaguicidas y también comparar la movilidad de los distintos plaguicidas en las mismas condiciones. Se suelen utilizar anillos de PVC de diámetro variable. Estos anillos se unen con silicona formando una columna de la longitud deseada, debajo de la cual se coloca un tamiz y un embudo. Se determina la concentración del plaguicida en los lixiviados y una vez finalizado el experimento se deshace la columna y se analiza también la cantidad residual del plaguicida presente en cada anillo.

b. Columnas de suelo sin alterar. Se mantiene la estructura original del suelo y por ello se necesitan mayor número de replicados para poder analizar los resultados estadísticamente con rigor (Weber y Miller, 1989). Se suelen utilizar columnas de acero o plástico de diámetro y longitud variable (10-30 cm), y con la parte inferior afilada para facilitar la penetración en el suelo (Weber y col., 1980).

I.1.1.3 Volatilización.

La volatilización consiste en el paso del plaguicida a la fase gaseosa, a través de la cual puede transportarse a puntos muy alejados del lugar de aplicación. Este proceso tiene lugar principalmente durante la aplicación; posteriormente afecta al plaguicida que permanece en la superficie del suelo o de las plantas y en menor proporción al plaguicida disuelto en la solución del suelo (Thomas, 1982). La tasa de volatilización depende de varios factores: a) presión de vapor y solubilidad en agua del plaguicida; b) temperatura y composición del suelo, así como estructura y porosidad; c) temperatura y velocidad del viento; d) sistemas de riego y prácticas culturales y e) grado de adsorción (Jury y col., 1987; Spencer, 1982). Factores como las altas temperaturas, alta humedad en el suelo, alta presión de vapor, etc. favorecen la volatilización y los procesos como la adsorción la reducen.

I.1.1.4. Escorrentía.

El proceso de escorrentía tiene lugar cuando la precipitación o el riego supera la tasa de infiltración de agua en el suelo. Según Wauchope (1978), las pérdidas por escorrentía tienen lugar en disolución, en el caso de plaguicidas con solubilidades > 2 mg/l, y con el plaguicida adsorbido a los coloides del suelo para plaguicidas con solubilidades < 2 mg/l (Figura 6).

Los factores más importantes que determinan las pérdidas por escorrentía son las condiciones climáticas, las características del suelo y del plaguicida y las prácticas culturales. Cuando las precipitaciones o los riegos se producen en el momento en el que los residuos de los plaguicidas se encuentran en la superficie, el riesgo de contaminación de aguas superficiales se incrementa. En nuestro país, donde la mayor parte del agua de consumo humano procede de pantanos, este problema adquiere mayor importancia.

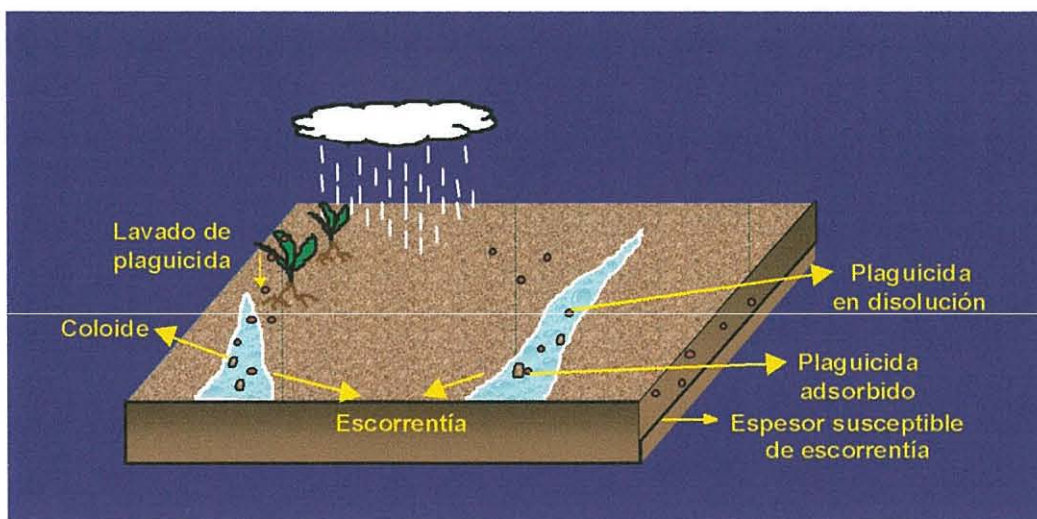


Figura 6. Pérdidas de plaguicidas por procesos de escorrentía.

I.1.1.5. Difusión y arrastre.

La difusión es el proceso por el cual el plaguicida se traslada en el suelo debido a su energía térmica. Por este proceso se produce un movimiento neto desde posiciones de alta concentración a otras de menor concentración. Los factores que afectan a la difusión del plaguicida en el suelo son: a) la temperatura; b) la solubilidad, densidad de vapor y grado de adsorción del plaguicida; c) cantidad de agua y porosidad del suelo. Los factores más influyentes son la adsorción, la temperatura y la humedad del suelo. Un incremento de la adsorción reduce la difusión, por lo que altas cantidades de humus, arcillas u óxidos de Fe y Al, que provocan un aumento de la adsorción, disminuyen este proceso (Navarro Blaya, 1986).

I.1.1.6. Absorción por plantas y microorganismos.

La absorción de los plaguicidas existentes en el suelo por parte de las plantas tiene lugar a través del sistema radicular. Este movimiento está supeditado en gran medida a la fijación del plaguicida a los coloides del suelo. Se

admite que el plaguicida puede penetrar en las raíces por vías y mecanismos similares a los iones inorgánicos, es decir, junto con el agua absorbida, y a continuación trasladarse a las zonas internas del vegetal a través de los sistemas vasculares: floema y xilema. Este movimiento depende fundamentalmente de la concentración residual del plaguicida en el suelo.

I.1.2. Procesos de transformación

Los plaguicidas se ven afectados en el suelo por diferentes transformaciones que son las responsables de la desaparición del producto (Cheng y Lehman, 1985) y que, por tanto, reducen la contaminación de plantas y aguas superficiales y subterráneas. Los procesos de transformación o degradación se suelen dividir, según su origen, en tres grupos: degradación química, degradación microbiana o biodegradación y fotodegradación.

I.1.2.1. Degradación química.

Los procesos de hidrólisis y oxidación son los más frecuentes y los que presentan mayor variedad de transformaciones (Armstrong y Konrad, 1974). Todas estas reacciones suelen ser catalizadas en mayor o menor grado por la superficie de las arcillas, óxidos metálicos, iones metálicos, superficies de sustancias húmicas y materiales orgánicos diversos (Cornejo y col., 1983). Las reacciones hidrolíticas son catalizadas por ácidos, bases y/o metales de transición. Por tanto, estos parámetros afectan en gran medida a las tasas de hidrólisis. Factores determinantes de las tasas de degradación química son el mecanismo de reacción y la estructura química del plaguicida.

I.1.2.2. Biodegradación.

Los procesos de biodegradación se deben fundamentalmente a la microflora del suelo (bacterias y hongos) y dan lugar a metabolitos más o menos tóxicos y a

compuestos minerales como NH_3 , CO_2 y H_2O . En general, la tasa de biodegradación aumenta con la temperatura y con el aumento de la humedad del suelo hasta capacidad de campo (Parker y Doxtader, 1983; Allen y Walker, 1987), debido a un aumento de la población microbiana. El efecto de la materia orgánica en los procesos de biodegradación es doble. Por una parte, al adsorber el plaguicida reduce la biodegradación (Shea y Weber, 1983; Mersie y Foi., 1985; Walker y col., 1989), pero por otra parte la materia orgánica es un sustrato nutritivo para la microflora, dando lugar un aumento de ésta a un aumento de la población microbiana y por tanto a una mayor tasa de degradación de plaguicidas biodegradables (Walker y Welch, 1989). Otro fenómeno de gran interés en lo que respecta a la biodegradación de plaguicidas es el fenómeno de degradación acelerada de plaguicidas en suelos previamente tratados.

I.1.2.3. Fotodegradación.

La fotodegradación consiste en la degradación del plaguicida como consecuencia de la energía de la luz solar. Esta reacción es importante en los primeros centímetros del suelo, en la superficie de las plantas y en ecosistemas acuáticos, donde los plaguicidas pueden ser transportados en disolución o bien en la materia particulada. Se puede distinguir entre fotólisis directa y fotólisis indirecta. En el primer caso los plaguicidas absorben la luz ultravioleta dentro del espectro de la radiación solar (≥ 290 nm) y en el segundo caso la energía de radiación solar es absorbida por otros compuestos que luego transmiten esa energía a la molécula del plaguicida o bien dan lugar a especies reactivas (radicales OH, peróxido de hidrógeno...) que pueden entrar en reacción con el plaguicida (Mansour y col., 1989).

El proceso de fotodescomposición depende de factores como la intensidad y tiempo de exposición del plaguicida a la radiación solar, la presencia de catalizadores fotoquímicos, que pueden favorecer la descomposición, el pH del

suelo, el grado de aireación del suelo, el estado en el que se encuentra el plaguicida (sólido, en disolución, vapor, etc.), el grado de adsorción y la estructura química del plaguicida.

I.2. AGRICULTURA SOSTENIBLE: MÉTODOS PARA MINIMIZAR LA CONTAMINACIÓN POR PLAGUICIDAS

La difícil situación en que se encuentra la agricultura extensiva en muchos países ha propiciado la búsqueda de nuevas orientaciones en la producción agrícola: agricultura de baja utilización de factores productivos, agricultura alternativa y agricultura sostenible. Actualmente tiene más interés la agricultura sostenible.

Según la Sociedad Americana de Agronomía (ASA), la agricultura sostenible es la que a largo plazo:

- a) mejora de la calidad del entorno y la base de recursos de los que depende;
- b) aporta los alimentos y las fibras necesarias para la humanidad;
- c) es económicamente viable;
- d) mejora la calidad de vida del agricultor y de la sociedad en su conjunto.

La sostenibilidad de la producción agrícola con el paso de los años requiere grandes esfuerzos en aspectos como la reducción de la erosión, de las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera y de la degradación química de suelos y aguas superficiales y subterráneas por el uso masivo de productos fitosanitarios (Costa, 90; Arrúe, 1997).

Actualmente existe una gran preocupación por el uso de plaguicidas en agricultura, ya que sabemos que estas sustancias químicas son una fuente de impacto ambiental (contaminación puntual y difusa) y que su presencia en aguas superficiales y subterráneas ha crecido considerablemente (Wauchope, 1978; Bouwer y col., 1988; Hallberg, 1989; Leistra y Boesten, 1989; Ritter y col., 1994; Templeton y col., 1998).

Como se ha comentado al comienzo de esta memoria, aunque el uso de plaguicidas es actualmente indispensable para satisfacer la gran demanda de alimentos de la población mundial, es necesario un uso racional que, desde el punto de una agricultura sostenible, nos permita acercarnos a un compromiso entre la máxima eficacia y el mínimo riesgo de contaminación.

I.2.1 Propiedades adsorbentes de las arcillas y su aplicación para combatir la contaminación por plaguicidas.

Entre los constituyentes del suelo, los minerales de la arcilla expansibles se encuentran entre los adsorbentes más importantes para diversos contaminantes, entre ellos los plaguicidas (Lagaly, 1994). Las esmectitas poseen una estructura laminar con una carga negativa permanente compensada por cationes interlaminares, que le confieren una amplia variedad de sitios de adsorción tanto en su cara externa como en el espacio interlaminar (Mortland, 1970; Lagaly, 1994). Las esmectitas se caracterizan por tener una carga laminar entre 0.5 y 1 por celda unidad y se subdividen en montmorillonita, beidellita y nontronita. La primera es la más abundante y su carga procede siempre de sustituciones en la capa octaédrica, mientras que en las otras las cargas se originan en la capa tetraédrica.

Por sus características de carga, los minerales de la arcilla son buenos adsorbentes de cationes y moléculas polares; sin embargo, debido a la fuerte hidratación de los cationes cambiables inorgánicos, que confieren propiedades hidrofílicas a su superficie, su capacidad de adsorción de compuestos orgánicos hidrofóbicos se ve considerablemente reducida (Mortland, 1970; Jaynes y Vance, 1996). No obstante, la capacidad de adsorción de las arcillas para contaminantes orgánicos no iónicos se puede incrementar por reacciones de cambio iónico, en las que los cationes de cambio inorgánicos originales son

reemplazados por cationes orgánicos (Mortland y col., 1986; Boyd y col., 1988a,b; Lee y col., 1989a,b; Lee y col., 1990; Jaynes y Boyd, 1990,1991a,b). Este tipo de tratamiento transforma la naturaleza de la superficie de las arcillas de hidrofílica a hidrofóbica aumentando considerablemente su afinidad por compuestos orgánicos hidrofóbicos. Las arcillas resultantes tras este tipo de transformación reciben el nombre de *organoarcillas*.

Los cationes orgánicos que más se han utilizado en la preparación de organoarcillas son los iones alquilamonios cuaternarios, de fórmula general $[(CH_3)_n NR_{4-n}]^+$, donde R es un hidrocarburo aromático o alifático. A medida que el catión orgánico utilizado es más pequeño, más incompleta suele ser la reacción de cambio iónico y por tanto menor será la capacidad de adsorción de la organoarcilla resultante.

Boyd y col. (1991) clasifican a las organoarcillas en adsortivas y organofílicas. Estas organoarcillas difieren en sus mecanismos de adsorción y en las propiedades adsorbentes para contaminantes orgánicos no iónicos:

Las arcillas organofílicas se sintetizan sustituyendo los cationes de cambio de la arcilla por cationes orgánicos de gran tamaño, como por ejemplo cationes alquilamonios cuaternarios, que contienen grandes radicales alquílicos hidrocarbonados, como el hexadeciltrimetilamonio (HDTMA). Dependiendo de la densidad de carga laminar y del tamaño de las moléculas orgánicas utilizadas, los cationes orgánicos pueden adoptar distintas configuraciones: monocapa, bicapa, pseudotrimolecular o parafínica (Lagaly y Weiss, 1969, 1976; Jaynes y Vance, 1996) (Figura 7).

Las organoarcillas adsortivas se sintetizan sustituyendo los cationes de cambio de la arcilla por cationes orgánicos de pequeño tamaño, como por ejemplo alquilamonios cuaternarios de cadena corta, feniltrimetilamonio (FTMA)

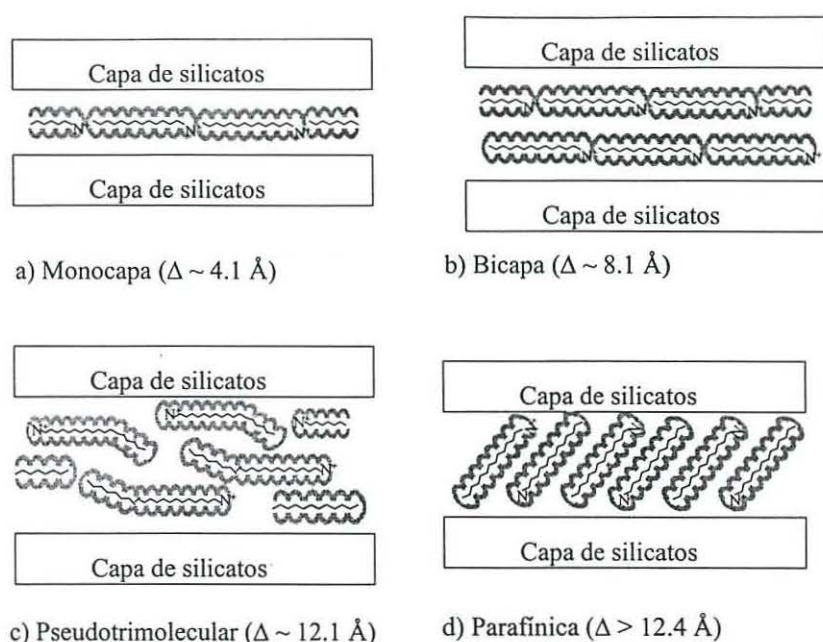


Figura 7. Posibles disposiciones de los cationes orgánicos en el espacio interlaminar de las arcillas organofílicas.

que adoptan una disposición aislada en la interlámina y por tanto hacen predominar una adsorción superficial (Boyd y col. 1991).

Como hemos comentado anteriormente, la necesidad creciente de alimentos de la población mundial nos ha llevado a una tesitura en la que si bien es importante una mayor producción de alimentos, más importante aun es poder mantener estas producciones a lo largo de los años. Esta situación ha desembocado en un interés creciente por conocer como podemos obtener las producciones óptimas sin aumentar la contaminación ya existente. En lo que respecta a los plaguicidas, que es nuestro objeto de estudio, una línea importante de investigación se centra en el estudio de las organoarcillas, por su ya demostrada aplicación tanto en la remediación como en la prevención de la contaminación.

I.2.2. Papel de las organoarcillas en la remediación de la contaminación.

Por sus propiedades adsorbentes, las organoarcillas tienen la capacidad de eliminar e inmovilizar contaminantes orgánicos en suelos y aguas subterráneas. Numerosos trabajos han demostrado la capacidad de las organoarcillas para retener fenoles, alquilbencenos y otras muchas moléculas orgánicas, incluyendo plaguicidas (Mortland y col., 1986; Hermosín y Cornejo, 1992; Jaynes y Vance, 1996; Celis y col., 2000; Aguer y col., 2000). Estudios recientes incluso han investigado el concepto de modificación “in situ” de suelos utilizando cationes alquilamonios cuaternarios como el HDTMA para aumentar la capacidad adsorbente de los suelos para contaminantes orgánicos en fase acuosa (Boyd y col., 1988a; Lee y col., 1989a; Burris y Antworth, 1992). Estos estudios

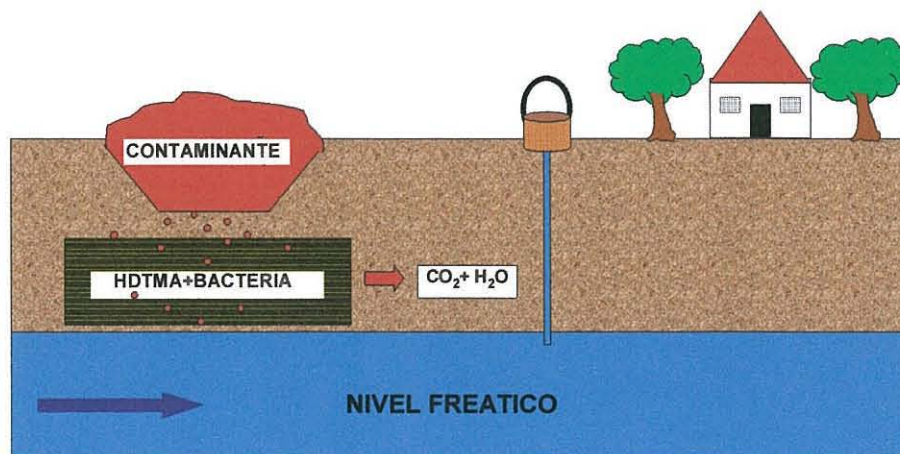


Figura 8. Uso de organoarcillas como barreras en la biorremediación de suelos.

demonstraron que frente a la materia orgánica del suelo, estos suelos modificados eran entre 10 y 30 veces más efectivos en cuanto a la adsorción, además de atenuar la movilidad de contaminantes orgánicos en el suelo. La inmovilización de contaminantes junto a las técnicas de biodegradación “in situ”, dan lugar a

técnicas de restauración que eliminan completamente los contaminantes del suelo (Burris y Antworth, 1992; Nye y col., 1994; Cracker y col., 1995), de forma que la inmovilización del contaminante proporciona el tiempo necesario para que bacterias u otros sistemas biodegradadores puedan actuar (Figura 8).

I.2.3. Papel de las organoarcillas en la prevención de la contaminación:

Técnicas de liberación controlada de plaguicidas.

Aunque el interés teórico y práctico de las organoarcillas se indicó hace más de 40 años (Barrer y Reay, 1957; Cowan y White, 1963), ha sido en esta década pasada cuando las organoarcillas han suscitado mayor interés como materiales para prevenir la contaminación ambiental (Boyd y col., 1988b; Jaynes y Boyd, 1991a; Hermosín y Cornejo, 1992, 1993; Zhao y col., 1996; Xu y col., 1997; Lemke y col., 1998). Un mecanismo de prevención consiste en el uso de las organoarcillas como adsorbentes o portadores del plaguicida en formulaciones de liberación controlada, ya que su capacidad de adsorción les permite retener el plaguicida haciendo que el efecto de éste no sea puntual, sino que se prolongue en el tiempo. Este tipo de aplicación es más novedoso y hasta ahora sólo se ha descrito para plaguicidas hidrófobos (El-Nahhal y col., 1998; Gerstl y col., 1998) y para uno ureico de alta solubilidad (Hermosín y col., 2001)

Los plaguicidas aplicados al suelo contaminan las aguas superficiales y subterráneas por las pérdidas asociadas a escorrentías y procesos de lavado (Beck y col., 1993). Estas pérdidas se atenúan por procesos naturales de adsorción a los sólidos del suelo, principalmente los de la fracción coloidal (Calvet, 1989). La mayor pérdida del plaguicida tiene lugar poco después de la aplicación, porque las moléculas necesitan tiempo para difundirse a través de los agregados del suelo y llegar a los sitios de adsorción (Gish y col., 1991; Pignatello y Xing, 1995). Si se producen lluvias al poco tiempo de la aplicación del plaguicida, la mayoría de éste se movería libremente en la solución del suelo y, por tanto, no

entraría en contacto con los sitios de adsorción del suelo (Cox y col., 1999), siendo mayor el riesgo de contaminación. Si se favorece o se fuerza la adsorción, estas pérdidas serían menores. Este es el principio de las formulaciones de liberación controlada (Gish y col., 1991; Mills y Thurman, 1994), que consisten en la aplicación del plaguicida soportado o adsorbido en una matriz inerte de forma que sólo una parte del ingrediente activo está inmediatamente disponible. Tras la aplicación, el plaguicida es liberado lentamente de acuerdo con el mecanismo de liberación utilizado.

Las formulaciones de liberación lenta han adquirido un importante significado en la industria de plaguicidas por dos razones fundamentales:

- a) Reducen la toxicidad de los productos, por lo que la manipulación por parte de los trabajadores es menos peligrosa.
- b) Minimizan el impacto de los plaguicidas sobre el medio ambiente por reducción de la evaporación y del lavado.

Muchos investigadores han informado acerca de los efectos de las tecnologías de liberación controlada en la disminución de pérdidas por lixiviación (Johnson y Pepperman, 1995 a,b), degradación (Wienhold y Gish, 1992; Gish y col., 1994), escorrentía (Mills y Thurman, 1994) y volatilización (Wienhold y col., 1993). Al disminuir las pérdidas de plaguicida por todos estos procesos, el uso de formulaciones de liberación controlada permite reducir las dosis de aplicación del plaguicida ya que se necesita menos materia activa para lograr la eficacia biológica (Gerstl y col., 1998).

Existen muchos sistemas para controlar la liberación de plaguicidas: encapsulación mediante el empleo de alginatos (Connick, 1982), atrapamiento con ligninas (Riggle y Penner, 1987), encapsulación con almidón (Shasha y col.,

1976; Wing, 1989; Schrieber y col., 1994) y microencapsulación (Daylei, 1991,1993; Gimeno, 1996). La mayoría de los soportes propuestos son polímeros naturales o sintéticos (Johnson y Pepperman, 1995; Hermosín y col., 1997), aunque recientemente se han sugerido arcillas y organoarcillas como adsorbentes en formulaciones de liberación controlada (Margulies y col., 1994; Johnson y Pepperman, 1998; Fernández-Perez y col., 1998; Hermosín y col., 2001). El uso de organoarcillas ha despertado un gran interés en la última década por tratarse de adsorbentes basados en componentes naturales de los suelos y a la vez presentar una gran versatilidad, ya que es posible seleccionar la organoarcilla con las características más adecuadas en función del plaguicida y de la velocidad de liberación deseada.

Como se ha mencionado anteriormente, la validez de las organoarcillas como adsorbentes en formulaciones de liberación controlada ha sido demostrada en estudios recientes; no obstante, la gran mayoría de estos estudios se han realizado a nivel de laboratorio. En el presente trabajo se pretende profundizar en la validez de las organoarcillas como soportes para la liberación controlada de plaguicidas, ampliando con un estudio de campo los resultados obtenidos a nivel de laboratorio.

II. OBJETIVOS

OBJETIVOS DEL TRABAJO

Aunque el uso de plaguicidas es en la actualidad imprescindible para garantizar la gran demanda de alimentos de la población mundial, también es conocido el riesgo que la utilización de productos fitosanitarios supone para la contaminación de nuestros suelos y aguas, tanto superficiales como subterráneas. Los plaguicidas que implican más riesgo de contaminación son aquellos que poseen una gran movilidad y por ello es sobre este tipo de productos sobre los que hay que tomar especiales precauciones. Las formulaciones de liberación controlada parecen ser un método eficaz para disminuir las pérdidas por percolación asociadas a plaguicidas con una alta movilidad y, por ello, la investigación sobre materiales que provocan este tipo de liberación está recibiendo una gran atención en la actualidad. En este sentido, la utilización de arcillas y organoarcillas ha suscitado un especial interés si bien, como se ha comentado en el apartado anterior, parecen más adecuadas las organoarcillas, por su elevado poder adsorbente, su capacidad para liberar el plaguicida progresivamente y su versatilidad para retener plaguicidas con diferentes características.

El objetivo del presente trabajo ha sido investigar diferentes formulaciones basadas en organoarcillas para la liberación lenta de un herbicida que presenta un alto potencial de lixiviación: la hexazinona. Estudios anteriores realizados en los laboratorios del IRNAS habían mostrado que las arcillas orgánicas eran soportes más adecuados para la hexazinona que las arcillas inorgánicas, aunque para las diversas formulaciones preparadas (al 4% de m.a.) la cantidad de producto activo capaz de liberarse de las formulaciones resultó ser pequeña en comparación con el producto comercial. La hipótesis de trabajo del presente estudio ha sido que este inconveniente podría subsanarse a través del uso de organoarcillas con menores capacidades de adsorción para la hexazinona así como disminuyendo la

cantidad de organoarcilla en las formulaciones, lo que disminuiría la cantidad de centros de adsorción.

Así, en este proyecto se han preparado formulaciones del herbicida hexazinona basadas en dos organoarcillas con diferentes capacidades de adsorción (SA-HDTMA y SA-FTMA) y con dos contenidos en herbicida diferentes (10% y 20% de m.a.) y se ha evaluado la capacidad de los complejos adsorbente-herbicida para actuar como formulaciones de liberación lenta y disminuir las pérdidas por percolación del herbicida, ensayando además la efectividad biológica de las formulaciones preparadas. Además, teniendo en cuenta que la mayoría de los estudios existentes acerca del uso de organoarcillas como soportes para la liberación lenta de plaguicidas se han realizado a nivel de laboratorio, un aspecto muy importante del presente estudio ha sido la utilización de una de las formulaciones de organoarcilla preparadas en condiciones de campo para comprobar su validez en condiciones reales. En resumen, el trabajo está encaminado a optimizar el uso de organoarcillas como soportes en formulaciones de liberación controlada del herbicida hexazinona por medio de experiencias de laboratorio y de campo.

Para conseguir el objetivo propuesto, el programa de trabajo ha sido el siguiente:

1. Preparación de complejos adsorbente-herbicida a partir de dos organoarcillas (SA-HDTMA y SA-FTMA) con diferentes capacidades de adsorción y usando dos proporciones adsorbente:herbicida diferentes (10% y 20% m.a.).

2. Obtención de las cinéticas de liberación del herbicida tanto en agua como en suspensión suelo:agua para el producto comercial y para las diversas formulaciones preparadas a partir de las organoarcillas.
3. Estudio de la lixiviación de hexazinona en columnas de suelo tras la aplicación del herbicida como formulaciones de organoarcilla y comparación con la lixiviación del producto comercial.
4. Realización de bioensayos para determinar la efectividad biológica de las formulaciones preparadas en comparación con la del producto comercial, usando dosis de aplicación habituales para la hexazinona en el campo.
5. Experimento de campo para comparar la efectividad biológica y la movilidad de la hexazinona aplicada como producto comercial y como una formulación seleccionada basada en la organoarcilla SA-HDTMA como soporte.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

III.1. MATERIALES

III.1.1 Herbicida

La hexazinona es un herbicida de carácter débilmente básico perteneciente al grupo de las triazinas. Responde al nombre: 3 ciclohexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5 triazina- 2,4 (1*H*,3*H*)-diona y su fórmula es la siguiente:

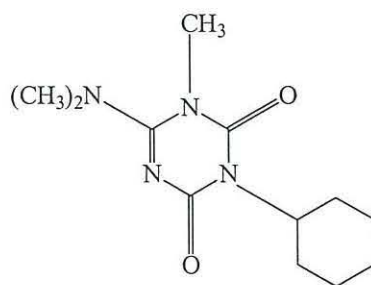


Fig. 9. Estructura química de la hexazinona.

La hexazinona es un sólido incoloro cristalino, estable en solución acuosa a temperaturas $\leq 37^{\circ}\text{C}$ y pH 5-9 y tiene un peso molecular de $252.32 \text{ g mol}^{-1}$. Es un compuesto muy soluble en agua (33 g/kg) y en disolventes orgánicos como el benceno (940 g/kg), cloroformo (836 g/kg) y metanol (256 g/kg) (Worthing y Hance, 1991).

Para la realización de este trabajo se ha utilizado un producto técnico con una riqueza mínima del 99.5%, facilitado por los laboratorios Ehrenstorfer (Alemania). Su producto comercial “VELPAR” con el 90% de producto activo (en forma de polvo soluble) fue suministrado por Du Pont Ibérica S.A. (Barcelona).

La hexazinona es un herbicida de postemergencia utilizado para el control de malas hierbas anuales, bianuales y perennes, tanto leñosas como semileñosas, si bien resulta selectivo en alfalfa y forestales. Está recomendada en suelos sin

cultivos y desaconsejada en suelos con bajas capacidades de adsorción (suelos arenosos o pedregosos) y cuando existan árboles o cultivos sensibles. La dosis de aplicación oscila entre 6 y 12 kg m.a/ha y la vida media del herbicida en el suelo es de 30 a 180 días (Worthing y Hance, 1991).

III.1.2 Suelo

El suelo utilizado en los estudios de laboratorio es un suelo arenoso procedente de una parcela de la finca experimental del I.R.N.A.S ubicada en la localidad sevillana de Coria del Río. Según la clasificación del Soil Taxonomy este suelo pertenece al tipo *Typic Rhodoxeralfs*. En la Tabla 2 se muestra la mineralogía y propiedades fisico-químicas del suelo utilizado.

Tabla 2. Características del suelo utilizado.

PROF (cm)	pH	% M.O.	% F. MINERAL				%F. ARCILLA			% Fe ₂ O ₃	CIC meq/100g
			A.G.	A.F.	L	A	I	M	C		
0-20	7.9	1.24	53	17	9	20	12	4	4	1.04	9

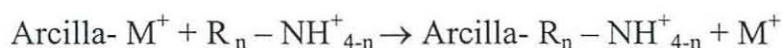
M.O.: Materia orgánica; A.G.: arena gruesa; A.F.: arena fina; L: limo; A: arcilla; I: ilita; M: montmorillonita; C: caolinita; CIC: capacidad de intercambio catiónico.

Las muestras de suelo se cogieron a una profundidad de 0-20 cm, se secaron al aire, se tamizaron a 2 mm y se almacenaron en cámara frigorífica (4°C). Las propiedades fisico-químicas se determinaron en los laboratorios de análisis del I.R.N.A.S. con la metodología habitual y la mineralogía por difracción de rayos X en agregados orientados (Hermosín y Cornejo, 1987). El contenido en materia orgánica se determinó por oxidación con dicromato (Nelson y Sommers, 1982) y el Fe₂O₃ por extracción con ditionito-citrato-bicarbonato (Mehra y Jackson, 1960).

III.1.3 Preparación de las organoarcillas

La arcilla inorgánica utilizada en este estudio fue una montmorillonita de Arizona (SAz-1) facilitada por “The Clay Minerals Society”. Esta montmorillonita tiene una elevada capacidad de intercambio catiónico (120 meq/100g) como consecuencia de su alta carga laminar (1.11 mol/celda unidad) y presenta un espaciado basal de 1.4 nm. El catión de cambio predominante en SAz-1 es el Ca^{2+} .

Las arcillas orgánicas se prepararon a partir de esta arcilla inorgánica, SAz-1, mediante una reacción de intercambio catiónico:



En esta reacción el catión inorgánico original M^+ que se encuentra entre las láminas de la arcilla (en nuestro caso el Ca^{2+}) se sustituye por un catión orgánico. Para ello, la arcilla se agita durante 24 h en una disolución que contiene una cantidad de catión orgánico que corresponde al 100% de la CIC de la arcilla. Para eliminar el exceso de sales y de catión orgánico no adsorbido, el sólido se lava dos veces con una mezcla etanol:agua (50:50), luego tres veces con agua destilada y posteriormente se dializa durante una semana en agua destilada. La suspensión resultante se liofiliza obteniéndose así la organoarcilla purificada.

Este proceso se realizó con dos alquilamonios cuaternarios diferentes:

1. Feniltrimetilamonio (FTMA): $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$.
2. Hexadeciltrimetilamonio (HDTMA): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$.

La Tabla 3 muestra algunas de las características más importantes de las

organoarcillas preparadas.

Tabla 3. Propiedades de las organoarcillas utilizadas.

MUESTRA	ARCILLA	CATIÓN ORGÁNICO	%CO	% N	%Sat	d ₀₀₁
SA-FTMA	SAz -1	Feniltrimetilamonio	9.7	1.2	75	1.5
SA-HDTMA	SAz - 1	Hexadeciltrimetilamonio	22.8	1.3	85	2.4

% CO: porcentaje de carbono orgánico; %N: porcentaje de nitrógeno;
 %Sat: porcentaje de la CIC ocupada por cationes orgánicos ; d₀₀₁: espaciado basal en nm.

III.1.4. Preparación de las formulaciones organoarcilla-herbicida

Con las dos organoarcillas seleccionadas (SA-HDTMA, SA-FTMA) se prepararon tres tipos de complejos organoarcilla-herbicida (mezcla física, complejo débil, complejo fuerte) cada uno de ellos con dos porcentajes de herbicida diferentes (10% y 20%), es decir, se prepararon un total de doce formulaciones diferentes:

1.a. Mezcla física al 10% (para 1 g de complejo).

Se mezclan 0.11 g de herbicida comercial (90%) con 0.89 g de adsorbente (SA-HDTMA ó SA-FTMA) y se muele en un mortero de ágata.

1.b. Mezcla física al 20% (para 1 g de complejo).

Se prepara igual que el anterior pero con 0.22 g de herbicida comercial (90%) y 0.78 g de adsorbente.

2.a. Complejo débil al 10% (para 1 g de complejo).

Se mezclan 0.11 g de herbicida comercial (90%) con 0.89 g de adsorbente,

se añaden 2 ml de metanol y se deja secar al aire durante un día aproximadamente (hasta que se evapora todo el metanol). El sólido resultante se muele en un mortero de ágata.

2.b. Complejo débil al 20% (para 1 g de complejo).

Se prepara igual que en el caso anterior pero con 0.22 g de herbicida comercial (90%) y 0.78 g de adsorbente.

3.a. Complejo fuerte al 10% (para 1 g de complejo).

Se mezclan 0.11 g de herbicida comercial (90%) con 0.89 g de adsorbente, se añaden 10 ml de metanol, se agita durante 24 horas y se deja secar al aire una semana aproximadamente (hasta que se haya evaporado todo el metanol). Se muele el sólido resultante en un mortero de ágata.

3.b. Complejo fuerte al 20% (para 1 g de complejo).

Se prepara igual que en el caso anterior pero con 0.22 g de herbicida comercial (90%) y 0.78 g de adsorbente.

Estudios previos realizados en los laboratorios del IRNAS habían indicado que el grado de interacción adsorbente-herbicida resulta muy diferente para estos tres tipos de formulaciones, con un aumento del grado de interacción en el orden: mezcla física < complejo débil < complejo fuerte.

III.2. MÉTODOS

III.2.1 Análisis del herbicida

La determinación cuantitativa del herbicida en disolución se llevó a cabo mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). El cromatógrafo utilizado es de la marca comercial “Millipore” y consta de los siguientes módulos: un controlador del sistema (Waters 600E System Controller), un detector de radiaciones ultravioletas (Waters 998 Photodiode Array Detector) y un inyector automático de muestras (Waters 717 Autosampler).

Estos sistemas son controlados por un ordenador mediante el programa “Milenium 2010 Chromatography Manager, versión 2.15.01”. Las condiciones de análisis fueron las siguientes:

- Columna Nova pack de 150 mm de longitud \times 3.9 mm de diámetro interno.
- Fase estacionaria: C18
- Flujo: 1ml/min.
- Fase móvil: 30% acetonitrilo y 70% agua.
- Volumen de inyección: 25 μ l.
- Detección ultravioleta: 247 nm.
- Tiempo de retención de hexazinona: 3.4 min.
- Límite de detección: 0.1 μ M.

III.2.2. Estudios de adsorción.

Las isotermas de adsorción de hexazinona a las organoarcillas SA-HDTMA y SA-FTMA se obtuvieron haciendo interaccionar en tubos de centrífuga de polipropileno 20 mg de organoarcilla con 8 ml de disolución de hexazinona con concentraciones iniciales de herbicida entre 50 y 1500 μ M. Los tubos se agitaron a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 24 h y posteriormente se centrifugaron durante 10 minutos a 12000 r.p.m. Una vez centrifugados, se recogió el sobrenadante de cada tubo y se

filtró para su posterior análisis por HPLC, obteniéndose la concentración de hexazinona en la disolución en equilibrio (C_e).

Para la obtención de la cantidad del herbicida adsorbido (C_s), se utiliza la siguiente fórmula:

$$C_s = \frac{C_i - C_e}{M} \times V$$

donde:

C_i = concentración inicial de hexazinona en $\mu\text{mol/l}$.

C_e = concentración de hexazinona en la disolución de equilibrio en $\mu\text{mol/l}$.

C_s = cantidad de hexazinona adsorbida en $\mu\text{mol/g}$.

M = masa de adsorbente en gramos (0.020 g).

V = volumen de disolución en l (0.008 l).

Representando los datos de C_s frente a C_e se obtiene la isoterma de adsorción de hexazinona al adsorbente en cuestión a la temperatura a la que se realiza el estudio. Todos los puntos de las isotermas de adsorción se obtuvieron por duplicado.

III.2.3 Cinéticas de liberación en agua y suspensión suelo-agua

El estudio de la cinética de liberación de hexazinona a partir de las distintas formulaciones (mezcla física, complejo débil y complejo fuerte, al 10% y 20%, para los dos tipos de organoarcilla) se realizó tanto en agua como en suspensiones suelo-agua.

- *Cinéticas de liberación en agua.* Para la realización de este estudio se utilizaron botes de vidrio de 500 ml de capacidad a los que se añadió 250 ml de

agua y 2 mg de hexazinona en forma de las distintas formulaciones (2.2 mg de producto comercial, 20 mg de las formulaciones al 10% y 10 mg de las formulaciones al 20%). A los tiempos seleccionados (0, 2, 5, 24, 48, 72, 144, 168 horas), los botes se agitaron, se dejaron reposar durante 15 min y se extrajeron 2 ml de disolución que se filtraron y refrigeraron hasta su posterior análisis por HPLC, determinando la concentración de hexazinona en disolución. Todos los experimentos se realizaron por duplicado para obtener mayor fiabilidad.

- *Cinéticas de liberación en suspensión suelo-agua.* Se utilizaron botes de la misma capacidad que en el caso anterior (500 ml) a los que se les añadió 250 mg de suelo, 250 ml de agua y 2 mg de hexazinona en forma de las distintas formulaciones. Se agitaron a los tiempos seleccionados (iguales que en el caso de las cinética en agua), se dejó reposar durante 15 min y se extrajeron 2 ml de disolución, que se filtraron y refrigeraron hasta su posterior análisis por HPLC.

III.2.4 Lixiviación en columnas de suelo

Para el estudio de la lixiviación del herbicida se utilizaron columnas de suelo empaquetadas a mano, formadas por 6 anillos de metacrilato, cada uno de ellos de 5 cm de diámetro y 5 cm de altura. Para unir los anillos se utilizó silicona, que además de evitar el flujo preferencial del agua por las paredes de la columna, facilita una vez terminado el experimento la separación de los anillos para el posterior análisis del suelo.

Para el relleno de las columnas se utilizó lana de vidrio, arena de mar lavada de grano grueso y suelo. En el anillo inferior se colocó un tamiz y un embudo, para permitir la salida de los lixiviados. En el interior de este mismo anillo se colocó un poco de lana de vidrio (para evitar el arrastre de partículas de suelo a los lixiviados) y posteriormente se relleno completamente con arena. Los anillos siguientes (del 2º al 5º) se rellenan con 122.5 g de suelo cada uno, consiguiéndose un total de 490 g de suelo. El anillo superior (6º) se rellena también con arena de

mar, para favorecer la distribución homogénea del agua. Los lixiviados se recogieron en Erlenmeyers de 250 ml (Figura 10 y 11).

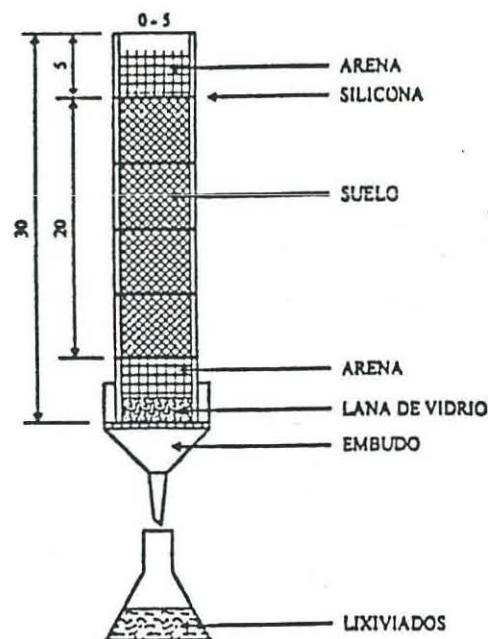


Figura 10. Esquema de las columnas empacadas a mano.

Antes de aplicar el herbicida, las columnas se saturaron con 300 ml de agua, en seis aplicaciones sucesivas de 50 ml y se dejaron escurrir hasta el día siguiente. El lixiviado se recogió y se midió en una probeta. Para el cálculo del volumen de poros de la columna de suelo se halló la diferencia entre el agua aplicada hasta saturación (300 ml) y el volumen de lixiviado de cada columna, dando un resultado de 177 ± 5 ml.

Una vez saturadas las columnas, se añadió el herbicida a una dosis de 10 kg/ha (1.96 mg de materia activa) en forma de las diferentes formulaciones: 2.18 mg de producto comercial, 19.6 mg de complejos al 10% y 9.8 mg en el caso de los complejos al 20%. Para facilitar la aplicación de los sólidos se utilizaron 25 ml de agua. Para cada formulación el experimento se realizó por duplicado.

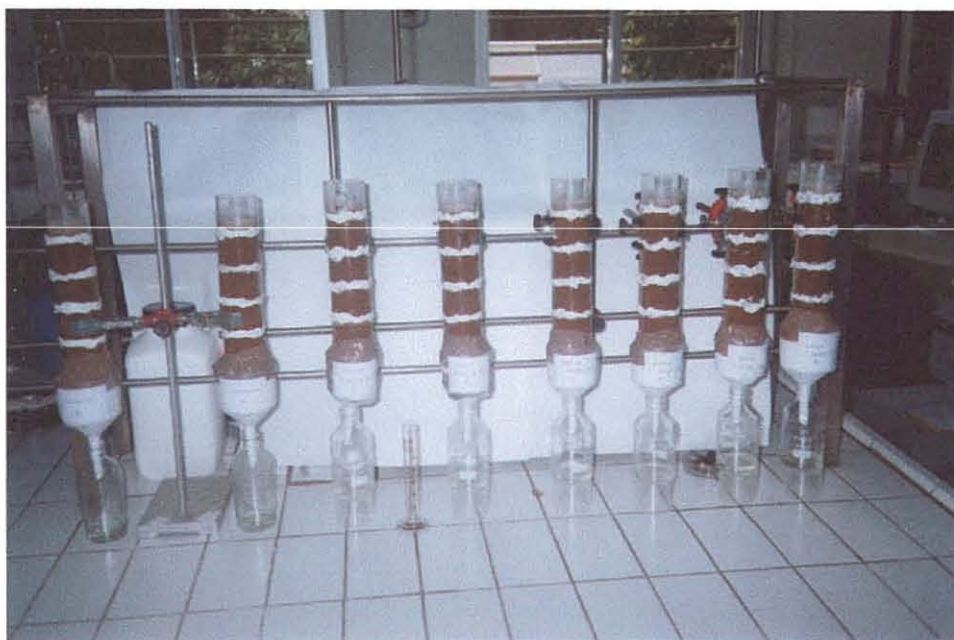


Figura 11. Foto de las columnas empaquetadas a mano durante el experimento de lixiviación

El experimento se prolongó durante 36 días, en los que diariamente se aplicaron 25 ml de agua y se recogieron los lixiviados. Posteriormente, los lixiviados se filtraron y se analizaron por HPLC para determinar la concentración de hexazinona presente en los mismos.

Una vez finalizado el experimento se separaron los anillos y se realizó una extracción de los suelos que contenían para averiguar la cantidad de herbicida residual que quedó a cada profundidad (0-5, 5-10, 10-15, 15-20 cm). Para realizar la extracción se utilizó 100 ml de una mezcla extractante metanol:agua al 50%. Una vez añadida esta mezcla a los suelos, las suspensiones se agitaron durante 24 h, se centrifugaron y se analizaron los extractos por HPLC.

III.2.5 Bioensayos

El estudio de la efectividad biológica de las distintas formulaciones de hexazinona se llevó a cabo en el laboratorio por medio de un bioensayo realizado con berro (*Lepidium sativum*), que se eligió por ser una planta sensible a este herbicida.

En el interior de macetas de plástico de 50 cm² de superficie se colocó un poco de lana de vidrio, 30 g de arena (para facilitar el drenaje y evitar las pérdidas de partículas de suelo) y 220 g de suelo. Las macetas se saturaron de agua y al cabo de 24 h se sembraron 15 semillas de berro (*Lepidium sativum*) colocando las macetas en una cámara de germinación donde diariamente se regaron.

Al ser la hexazinona un herbicida de post-emergencia se esperó aproximadamente una semana, hasta que las plántulas alcanzaron un tamaño adecuado, y entonces se procedió a la aplicación del herbicida a una dosis de 10 kg m.a./ha, que está dentro del rango de 6-12 kg/ha recomendado para la aplicación de la hexazinona en el campo (Worthing y Hance, 1991). Se aplicaron 5.56 mg de producto comercial, 50 mg en el caso de los complejos al 10% y 25 mg en el caso de los complejos al 20% y al cabo de una semana se observó el efecto de las diversas formulaciones.

III.2.6 Estudio de campo

El estudio de campo se realizó en la finca experimental que el I.R.N.A.S. posee en la localidad sevillana de Coria del Río. Se tomaron dos parcelas de 8 m² cada una (4 × 2 m) dejando una separación entre ambas de 1 m. En una de estas parcelas se aplicó el producto comercial y en la otra se aplicó la mezcla física de hexazinona y la organoarcilla SA-HDTMA con un contenido de herbicida del 10%. La dosis aplicada a las parcelas fue 5 kg m.a./ha: 4.45 g de producto comercial y 40 g de formulación de organoarcilla. Los sólidos se suspendieron en 4 l de agua para poder realizar la aplicación. Los tratamientos se realizaron con

una mochila modelo K9 de 6 l de capacidad y un caudal de 0.5 l/min. La Figura 12 muestra una imagen de una de las parcelas durante la aplicación del herbicida.

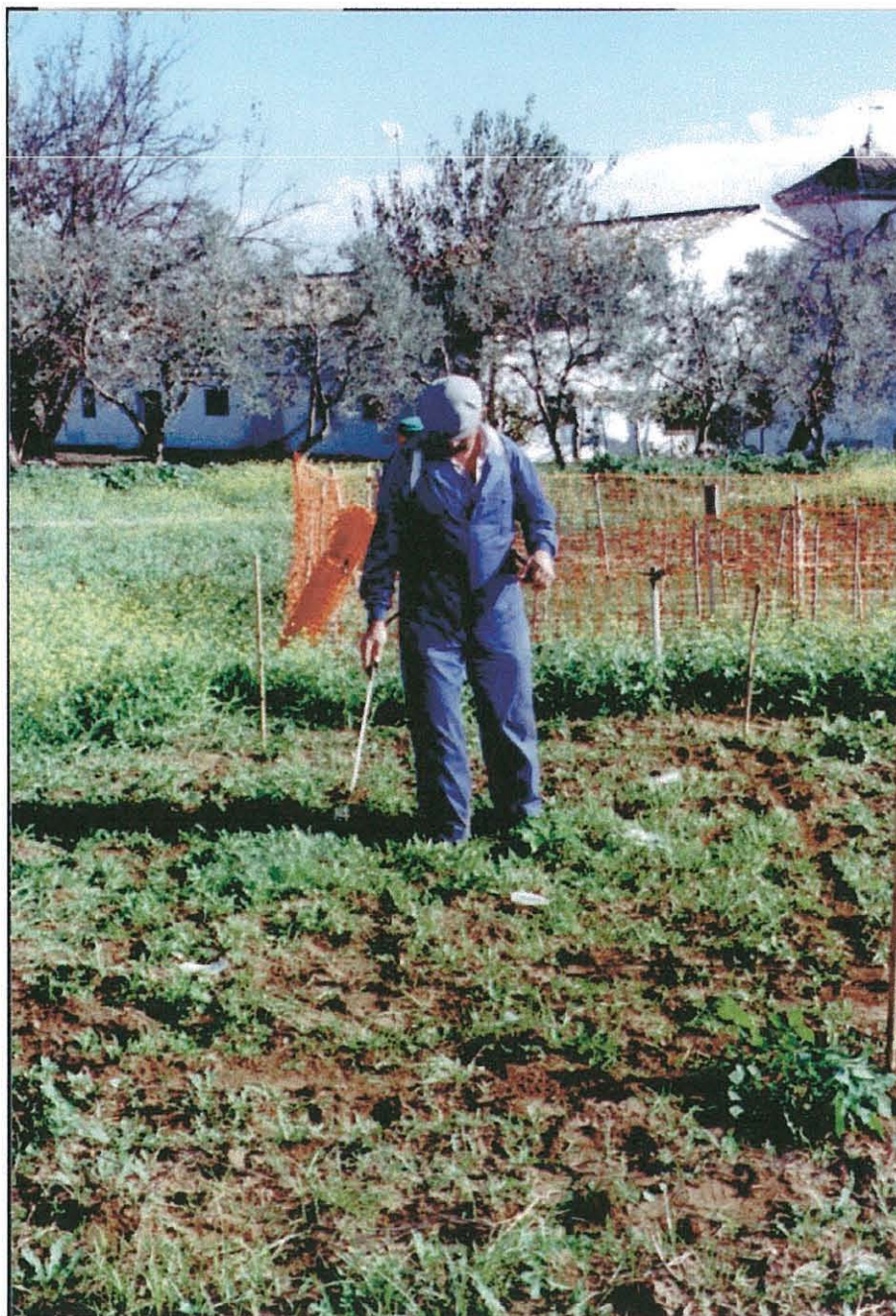


Figura 12. Aplicación del herbicida en las parcelas de campo.

La aplicación se realizó el 28-11-2000. El efecto de las dos formulaciones empleadas sobre las malas hierbas presentes en las parcelas se determinó una semana después de la aplicación del herbicida. Además, cada dos semanas (5-11-2000, 18-11-2000, 3-01-2001 y 17-01-2001) se tomaron tres muestras de cada parcela con profundidades comprendidas entre 0-10, 10-20, 20-30 y 30-50 cm para determinar el grado de lixiviación del herbicida. Estas muestras se recogieron en bolsas, en las que se indicó la parcela, el punto y la profundidad de la que fueron tomadas y se enviaron a los laboratorios del I.R.N.A.S. donde se congelaron hasta su posterior análisis. Para el análisis de los suelos se siguieron los siguientes pasos:

Tras descongelar y secar la muestra de suelo durante 24 h, se tamizó con un tamiz de 2 mm para homogeneizarla y se pesaron 10 g usando tubos de centrífuga. Los 10g de suelo se trataron con 20 ml de una solución extractante de metanol:H₂O al 50% y se agitaron durante 24 h. Una vez agitados se centrifugaron durante 10 min a 15.000 r.p.m. para separar el sólido y el líquido y se tomaron 2 ml del sobrenadante que se filtraron y se refrigeraron hasta su posterior análisis por HPLC. El cálculo de la humedad de las muestras de suelo en el momento de la extracción se calculó por diferencia entre el peso de una muestra con humedad (1g) y el peso de esta muestra después de haber permanecido en una estufa durante 24 h a 100°C. Esta humedad se tuvo en cuenta a la hora de realizar los cálculos de la cantidad de hexazinona presente en los extractos.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS ADSORBENTES UTILIZADOS Y PREPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS ADSORBENTE-HERBICIDA.

Las organoarcillas SA-HDTMA y SA-FTMA se seleccionaron a partir de un estudio previo que había indicado un comportamiento muy diferente de ambas en cuanto a la adsorción de hexazinona, siendo la adsorción en SA-HDTMA mucho mayor que en SA-FTMA, como se muestra en las isotermas de adsorción de la Figura 13.

De acuerdo con la clasificación de Boyd y col. (1991), SA-HDTMA es una organoarcilla del tipo organofílica, mientras que SA-FTMA es una organoarcilla de tipo adsortiva. En SA-HDTMA, el gran tamaño del catión orgánico unido a la elevada densidad de carga superficial de la montmorillonita SA, hacen que los cationes orgánicos se dispongan de forma vertical en la interlámina y muy próximos unos a otros (Jaynes y Boyd, 1991a; Celis y col., 1999). Esto da lugar a un aumento del espaciado basal de la arcilla de 1.4 a 2.4 nm (Tabla 3) y a la formación de una fase orgánica en la interlámina relativamente densa y con una elevada afinidad por compuestos orgánicos (Celis y col., 2000; Aguer y col., 2000). En el caso de SA-FTMA, el pequeño tamaño del catión orgánico no provoca expansión interlaminar de la arcilla (espaciado basal= 1.5 nm) (Tabla 3) y además hace que los cationes FTMA⁺ se coloquen de forma relativamente aislada en la interlámina, lo que favorece una adsorción superficial (Mortland y col., 1986; Jaynes y Boyd, 1991a; Sheng y Boyd, 1998).

Debido a las características de la organoarcilla adsortiva SA-FTMA comentadas anteriormente (bajo espaciado basal y disposición aislada de los cationes orgánicos), la adsorción de hexazinona en este adsorbente podría limitarse a los bordes de la organoarcilla con poca penetración interlaminar, explicando así su menor capacidad de adsorción en comparación con SA-HDTMA.

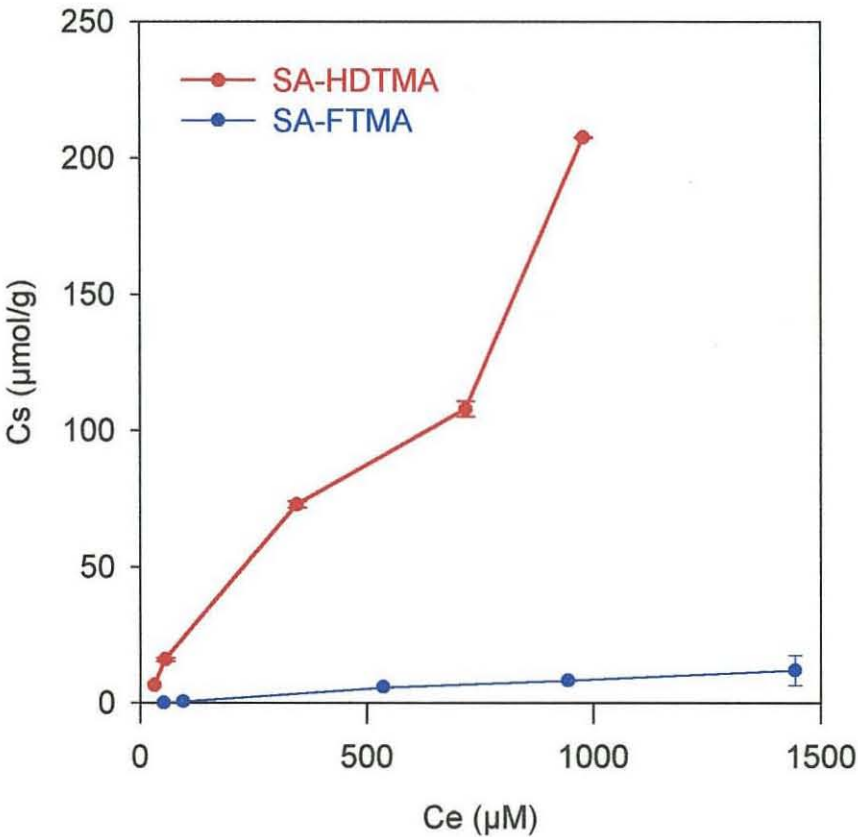


Figura 13. Isotermas de adsorción de hexazinona en las organoarcillas SA-HDTMA y SA-FTMA.

Como se describe en el apartado III.1.4, la preparación de los complejos organoarcilla-herbicida como posibles formulaciones de liberación lenta de la hexazinona se llevó a cabo por tres procedimientos diferentes en los que se pretendió que el grado de asociación adsorbente-herbicida fuera en aumento: i) mezcla física del adsorbente y del herbicida, ii) complejo de asociación débil y iii) complejo de asociación fuerte. Cada una de estas preparaciones se obtuvieron para las dos organoarcillas seleccionadas y para dos contenidos en herbicida diferentes: 10% y 20%.

IV.2. CINÉTICAS DE LIBERACIÓN

IV.2.1. Cinéticas de liberación en agua.

Las cinéticas de liberación de hexazinona en agua a partir de las diferentes formulaciones basadas en las organoarcillas SA-HDTMA y SA-FTMA se muestran en las Figuras 14 y 15, respectivamente. Como referencia, en estas figuras también se muestra la cinética de liberación del herbicida a partir de la formulación comercial (Velpar, polvo soluble, 90%).

Formulaciones basadas en SA-HDTMA. En la Figura 14 se aprecia cómo mientras en el producto comercial se produce una liberación instantánea del 100% del herbicida, en las formulaciones basadas en SA-HDTMA esta liberación es mucho más lenta. Claramente se observa una influencia no sólo del tipo de preparación (mezcla física, complejo débil y complejo fuerte) sino también de la relación arcilla:herbicida en las formulaciones, ya que en las formulaciones con mayor contenido en organoarcilla (10% m.a) la liberación del herbicida es bastante más lenta (Figura 14). Así, mientras que en las formulaciones con el 10% de materia activa las cantidades de hexazinona liberadas inicialmente oscilan entre el 25% y el 60%, en el caso de las formulaciones con el 20% m.a las liberaciones iniciales oscilan entre el 40% y el 95%. Esta diferencia puede explicarse si tenemos en cuenta que al aumentar el contenido en organoarcilla, los sitios de adsorción para el herbicida también aumentan, quedando éste más retenido en las formulaciones con más organoarcilla. Por otro lado, la disminución de la velocidad de liberación de hexazinona en el orden: comercial > mezcla física \geq complejo débil > complejo fuerte, como consecuencia de un aumento del grado de interacción arcilla-herbicida, indica que también podemos controlar la liberación del herbicida a partir del tipo de preparación.

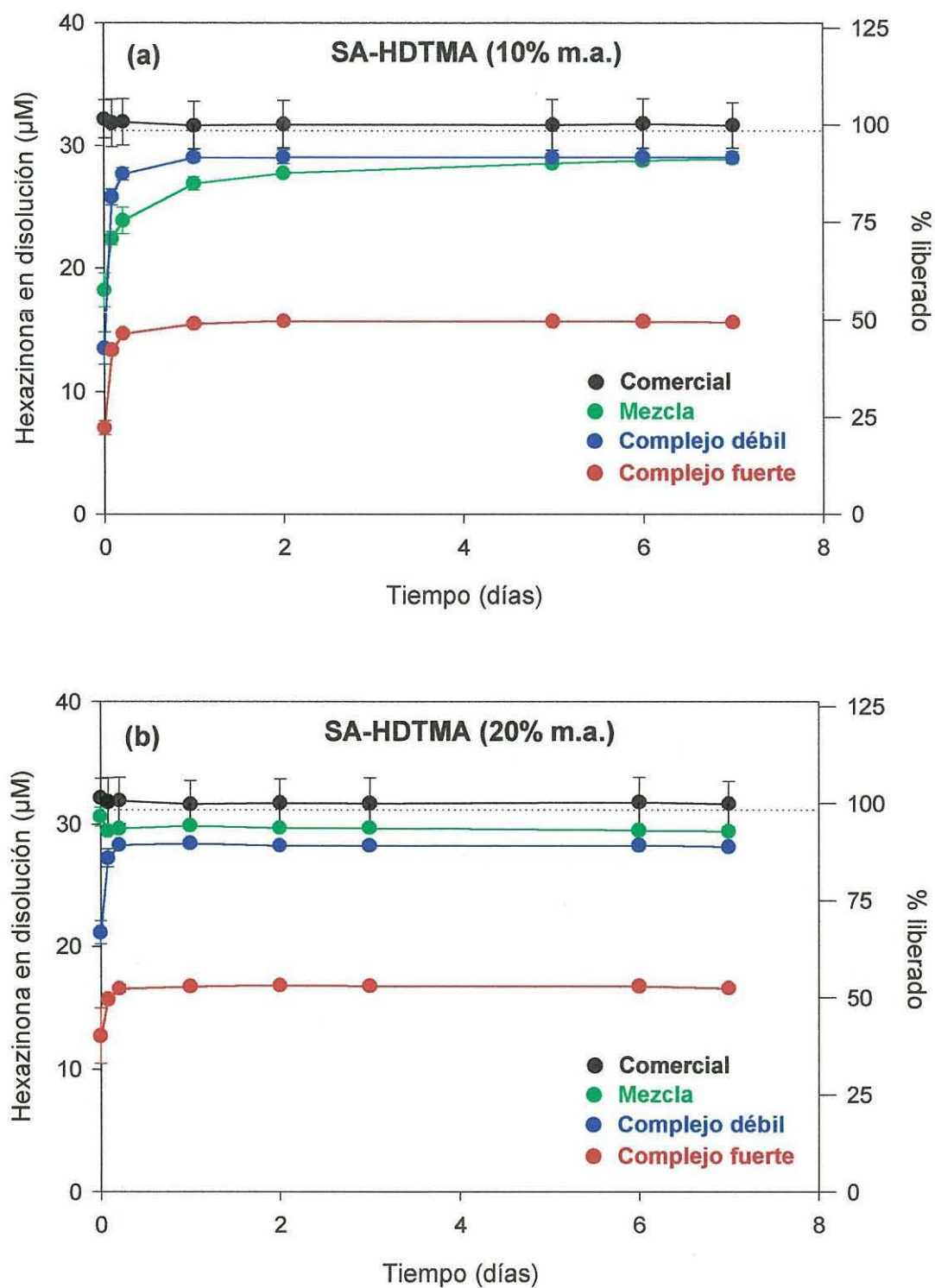


Figura 14. Cinéticas de liberación en agua de hexazinona a partir de la formulación comercial y de las formulaciones basadas en la organoarcilla SA-HDTMA: (a) SA-HDTMA con 10% m.a.; (b) SA-HDTMA con 20% m.a.

Desde el punto de vista de la validez de las formulaciones para la liberación lenta del herbicida hexazinona, cabe destacar los elevados porcentajes de liberación final para la mezcla física y complejo débil, tanto en las preparaciones al 10% como en las del 20% (Figura 14). A diferencia de los complejos de asociación fuerte, estas preparaciones disminuyen la velocidad de liberación del herbicida hexazinona manteniendo elevada la cantidad total de herbicida liberado, lo que representa un comportamiento óptimo como formulaciones de liberación lenta.

Formulaciones basadas en SA-FTMA. La Figura 15 muestra las cinéticas de liberación de hexazinona en agua a partir de las formulaciones de la organoarcilla SA-FTMA al 10% y 20% de m.a. Aunque para los complejos débil y fuerte la liberación del herbicida resulta inferior a la observada en la formulación comercial, las cinéticas indican una ausencia de comportamiento de liberación lenta. De hecho, para todas las formulaciones, las liberaciones iniciales y finales son prácticamente idénticas, de forma que la menor liberación de hexazinona observada para los complejos débil y fuerte parece deberse a una fracción de herbicida atrapado o irreversiblemente retenido en estas formulaciones y que nunca llega a liberarse. Esto puede deberse al proceso de mojado y secado de la muestra durante la preparación de estos complejos, que puede originar que parte del herbicida quede atrapado en los poros de las partículas de arcilla.

A partir de los resultados obtenidos en las cinéticas de liberación en agua, puede concluirse que la organoarcilla organofílica, SA-HDTMA, presenta características mucho más interesantes como soporte para la liberación lenta del herbicida hexazinona que la organoarcilla adsortiva, SA-FTMA, siendo

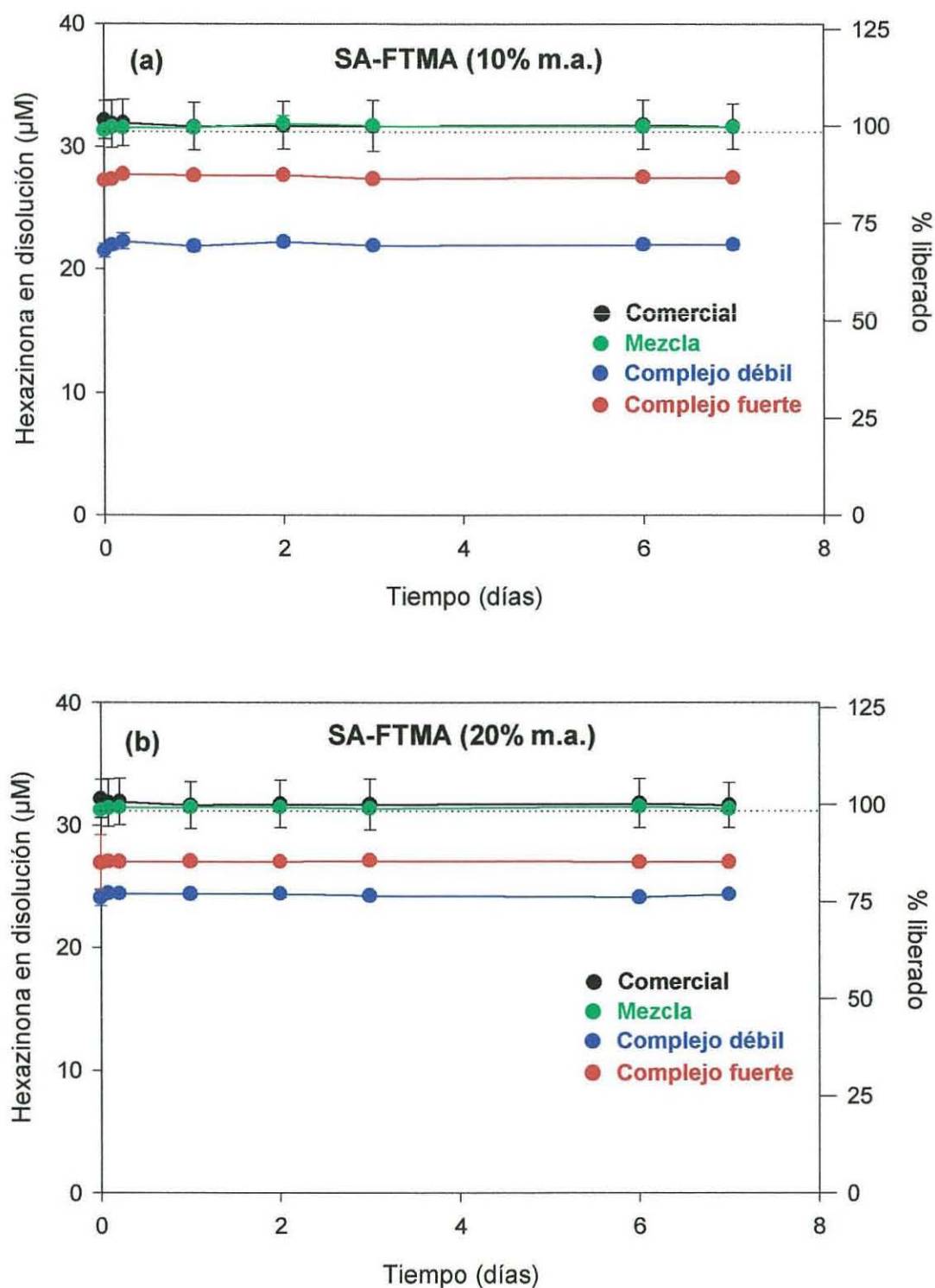


Figura 15. Cinéticas de liberación en agua de hexazinona a partir de la formulación comercial y de las formulaciones basadas en la organoarcilla SA-FTMA: (a) SA-FTMA al 10% m.a.; (b) SA-FTMA al 20% m.a.

particularmente óptimo el comportamiento de las preparaciones *mezcla física* y *complejo débil* por las elevadas cantidades de herbicida liberado al final del experimento. Por ello las experiencias sucesivas se realizaron utilizando sólo estas preparaciones (mezcla física y complejo débil) de la organoarcilla SA-HDTMA al 10% y al 20%, si bien también se realizaron con las formulaciones al 10% de la organoarcilla SA-FTMA para utilizar los resultados a título comparativo.

IV.2.2. Cinéticas de liberación en suspensión suelo-agua.

Las cinéticas de liberación de hexazinona en suspensión suelo-agua para las formulaciones seleccionadas se muestran en las Figuras 16 y 17.

El hecho de que la liberación de hexazinona a partir de la formulación comercial no llegue al 100% puede explicarse por una cierta adsorción del herbicida en las partículas de suelo. Esta misma adsorción en el suelo hace que las cantidades de herbicida liberado a partir de las diferentes formulaciones de organoarcilla sean algo inferiores a las obtenidas en el experimento de liberación en agua (Figuras 14 y 15).

Al igual que en agua, las cinéticas de liberación en suspensión suelo-agua de las formulaciones basadas en SA-HDTMA, al 10% y 20% de m.a., muestran una disminución de la cantidad de herbicida liberado inicialmente en el orden: comercial > mezcla física > complejo débil (Figura 16) Estas liberaciones iniciales oscilan entre el 12% y el 22% mientras que las finales oscilan entre el 75 y el 80%. No obstante, la liberación máxima del herbicida parece producirse antes en suspensión suelo-agua que en agua pura, probablemente debido a que la presencia de las partículas de suelo hace que la agitación realizada en el experimento sea más efectiva y que se reduzca el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio de liberación.

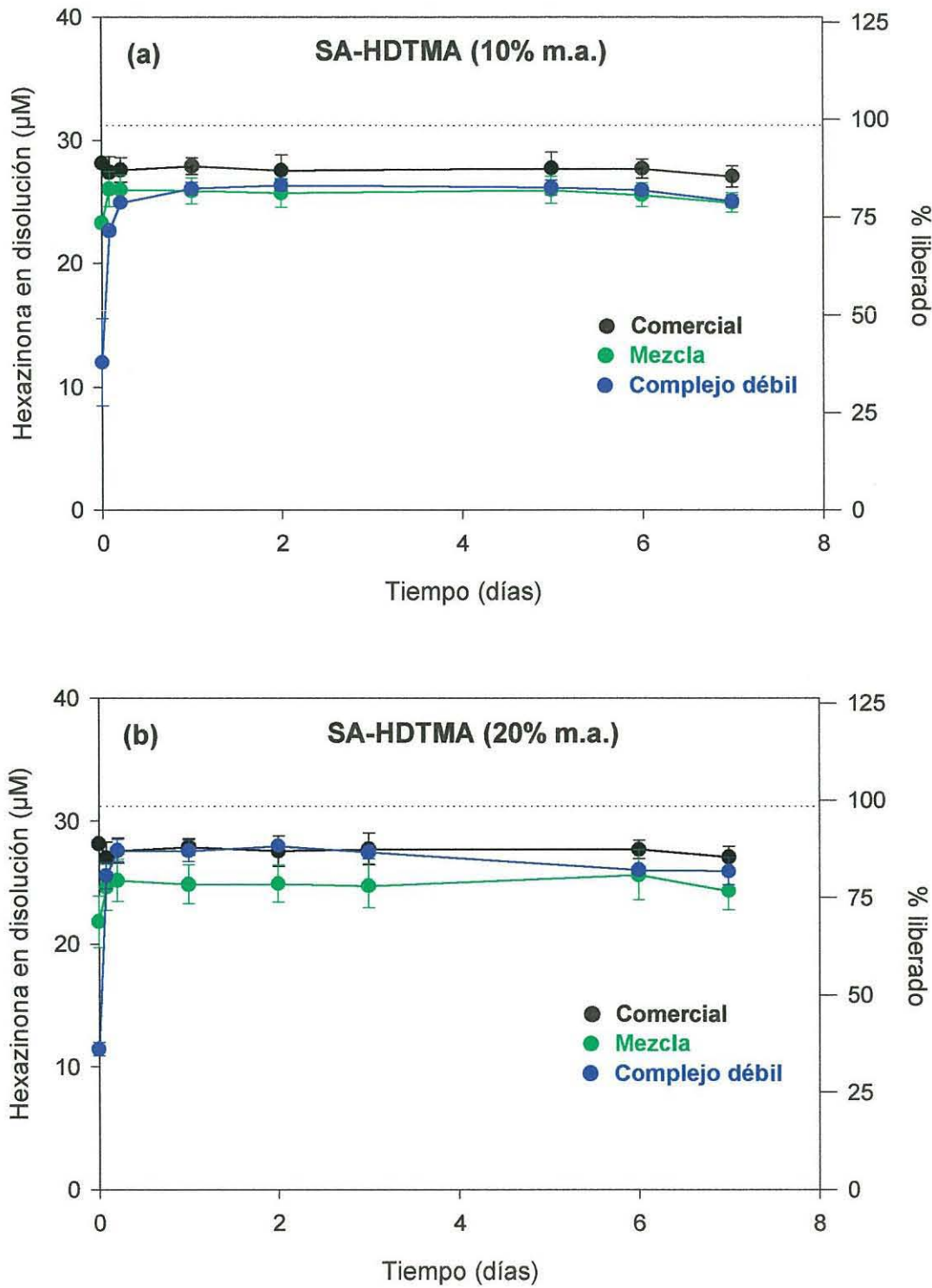


Figura 16. Cinéticas de liberación de hexazinona en suspensión suelo:agua para el producto comercial y para formulaciones basadas en la organoarcilla SA-HDTMA: (a) SA-HDTMA al 10%; (b) SA-HDTMA al 20%.

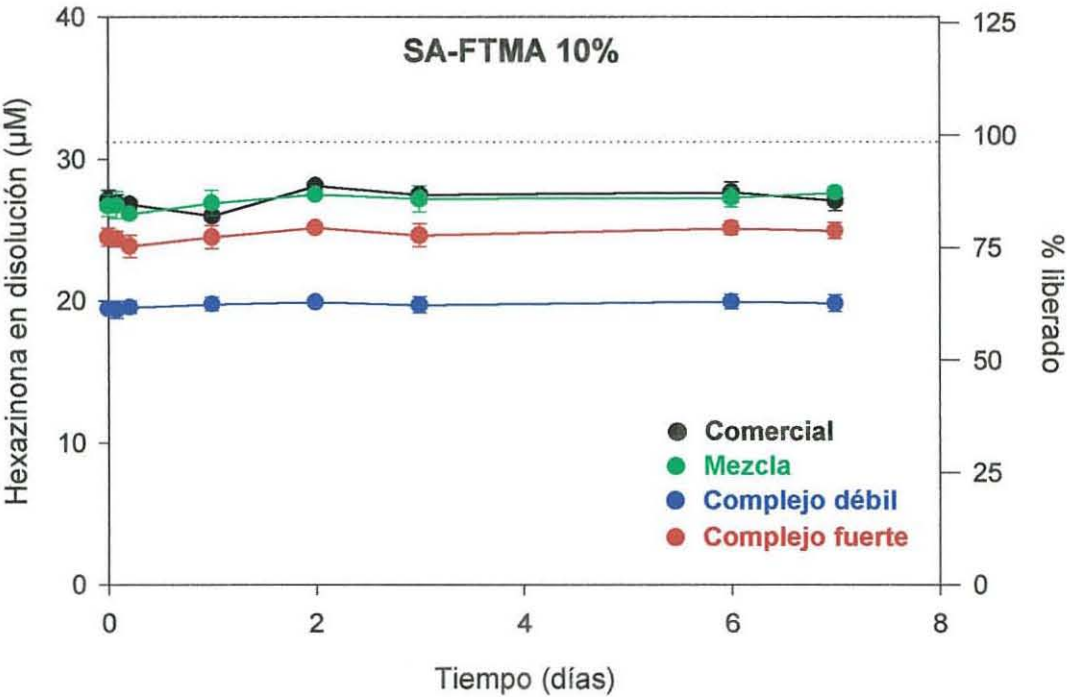


Figura 17. Cinéticas de liberación de hexazinona en suspensión suelo:agua para el producto comercial y para formulaciones basadas en la organoarcilla SA-FTMA al 10%.

Las cinéticas de liberación en suspensión suelo-agua para las formulaciones de hexazinona basadas en la organoarcilla adsortiva SA-FTMA (Figura 17) fueron parecidas a las obtenidas en agua y presentaron porcentajes de liberación inicial y final muy similares, corroborando así la ausencia de liberación lenta a partir de estas formulaciones.

IV.3. EXPERIMENTOS DE LIXIVIACIÓN EN COLUMNAS DE SUELO

IV.3.1. Formulaciones basadas en la organoarcilla SA-HDTMA.

En las Figuras 18 y 19 se muestran las curvas de elución de hexazinona, relativas y acumuladas, después de haber aplicado el herbicida a las columnas de suelo en forma de producto comercial y en forma de las diversas formulaciones de la organoarcilla SA-HDTMA (al 10% y al 20%).

En el producto comercial se aprecia una curva de elución bastante simétrica, en la que la concentración de hexazinona en los lixiviados alcanza su máximo ($28\mu\text{M}$) tras haber añadido a la columna 300 ml de agua. El volumen de poros de la columna fue medido con anterioridad y resultó ser 177 ml. Este pequeño desplazamiento del pico de máxima concentración respecto al volumen de poros de la columna indica una adsorción moderada del herbicida en el suelo, lo que está de acuerdo con las características del herbicida (de elevada movilidad) y del suelo utilizado (con bajo poder de retención por su bajo contenido en arcilla y materia orgánica).

Todas las formulaciones de SA-HDTMA (10% y 20%) presentan un achatamiento de las curvas de elución, un desplazamiento del pico de máxima concentración hacia la derecha y una mayor asimetría de las curvas (presencia de cola) en comparación con el producto comercial, que puede explicarse por la liberación lenta del herbicida a partir de las formulaciones de organoarcilla (Figura 18a y 19a). Al igual que en las cinéticas de liberación en agua y en suspensión suelo:agua, en los resultados de lixiviación en columnas de suelo se observa una influencia no sólo del tipo de preparación (comercial, mezcla física o complejo débil) sino también de la relación arcilla:herbicida en las formulaciones. Así, en general, la concentración de hexazinona en los lixiviados

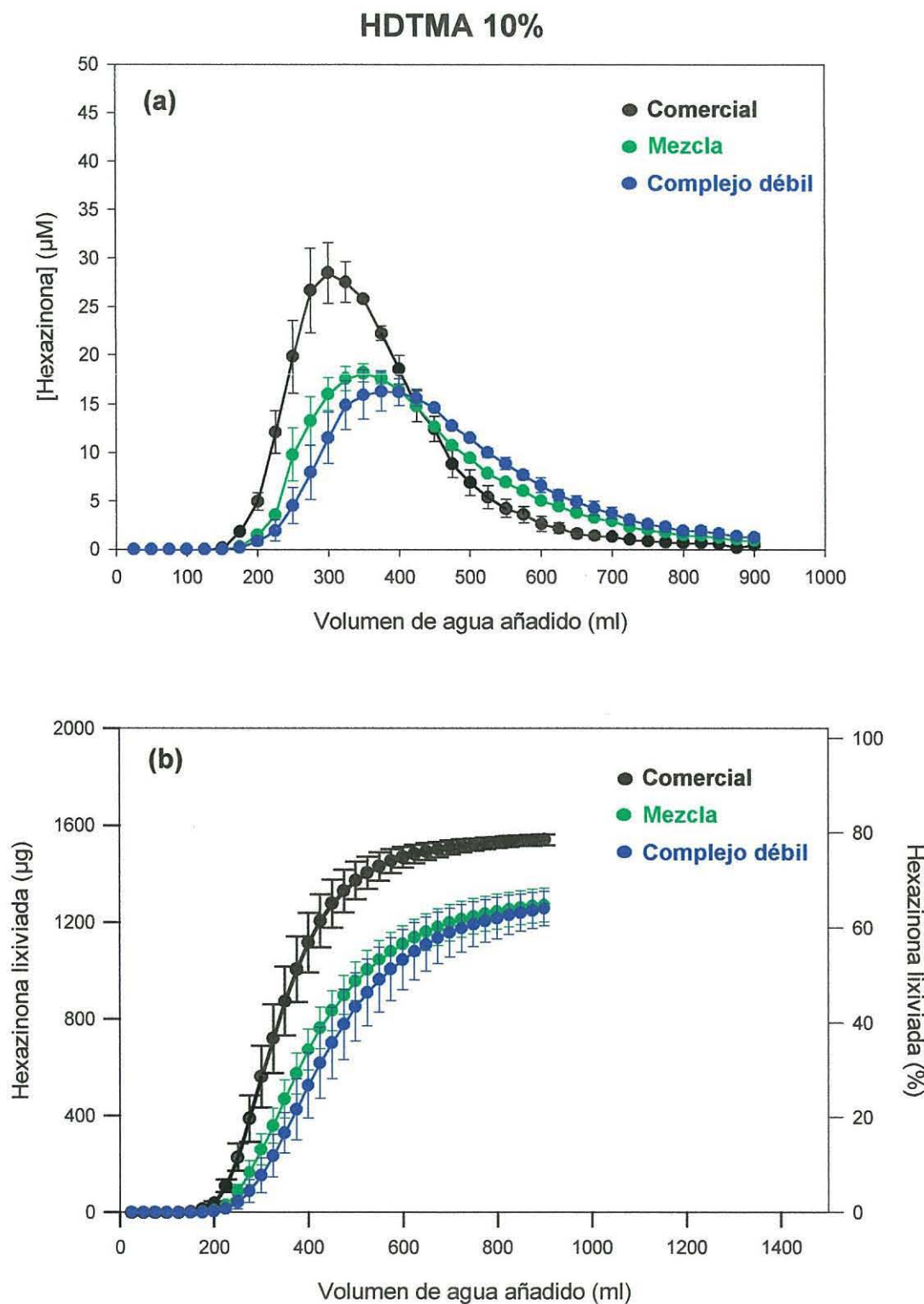


Figura 18. Curvas de elución (a) relativas y (b) acumuladas de hexazinona aplicada a las columnas como producto comercial y como formulaciones basadas en la organoarcilla SA-HDTMA al 10%.

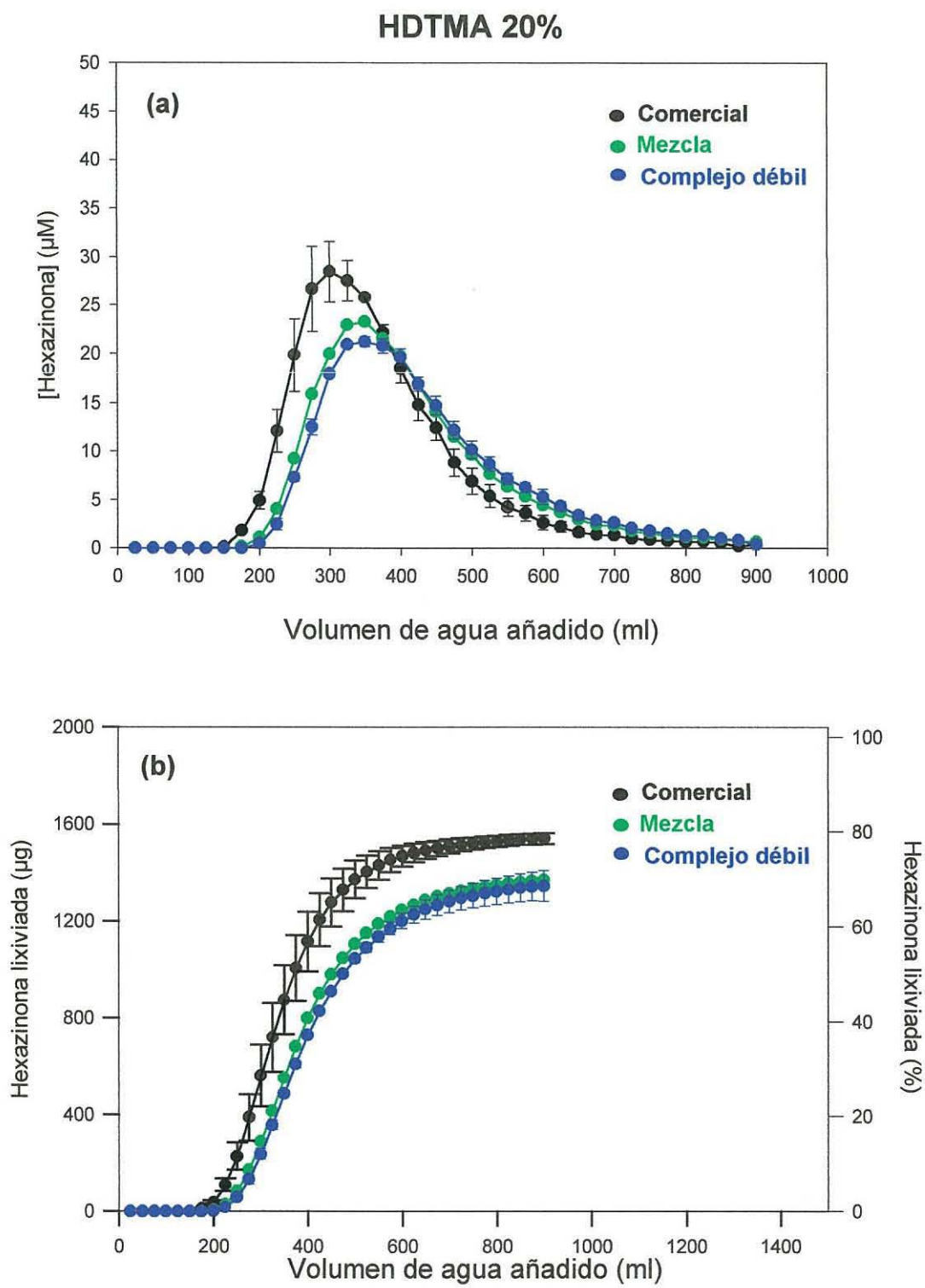


Figura 19. Curvas de elución (a) relativas y (b) acumuladas de hexazinona aplicada a las columnas como producto comercial y como formulaciones basadas en la organoarcilla SA-HDTMA al 20%.

disminuyeron en el orden: comercial > mezcla física > complejo débil y fueron menores para las formulaciones al 10% que para las del 20%, resultados que se corresponden con la velocidad de liberación del herbicida a partir de las diversas formulaciones observadas en agua y en suspensión suelo:agua. Frente al valor de $28\mu\text{M}$ encontrado para el producto comercial, la concentración máxima de hexazinona en los lixiviados disminuye hasta $21\text{--}23\ \mu\text{M}$ para las formulaciones de SA-HDTMA al 20% y hasta $15\text{--}17\ \mu\text{M}$ para las formulaciones al 10% (Fig.18a y19a).

Las curvas de elución acumuladas, representadas en las Figuras 18b y 19b, muestran cómo la cantidad total de herbicida lixiviado se aproxima al 70% para todas las formulaciones de organoarcilla SA-HDTMA, valor muy próximo al de 80% encontrado para el producto comercial. Puesto que la cantidad residual de herbicida encontrado en las columnas de suelo al final del experimento de lixiviación fue insignificante, puede concluirse que la mayor parte del herbicida no lixiviado se ha debido degradar durante el experimento (que se prolongó durante 36 días) y que sólo una parte muy pequeña ($< 10\%$) queda irreversiblemente adsorbido o atrapado al soporte en las formulaciones de SA-HDTMA.

IV.3.2. Formulaciones basadas en la organoarcilla SA-FTMA.

La Figura 20 muestra las curvas de elución de hexazinona aplicada a las columnas como formulación de la organoarcilla SA-FTMA al 10% en comparación con la del producto comercial. Puede observarse que aunque las concentraciones de hexazinona en los lixiviados de las columnas a las que se aplicó las formulaciones de organoarcilla son menores en comparación con el producto comercial, no se produce desplazamiento del pico de máxima concentración ni prolongación de la presencia de hexazinona en la columna por el

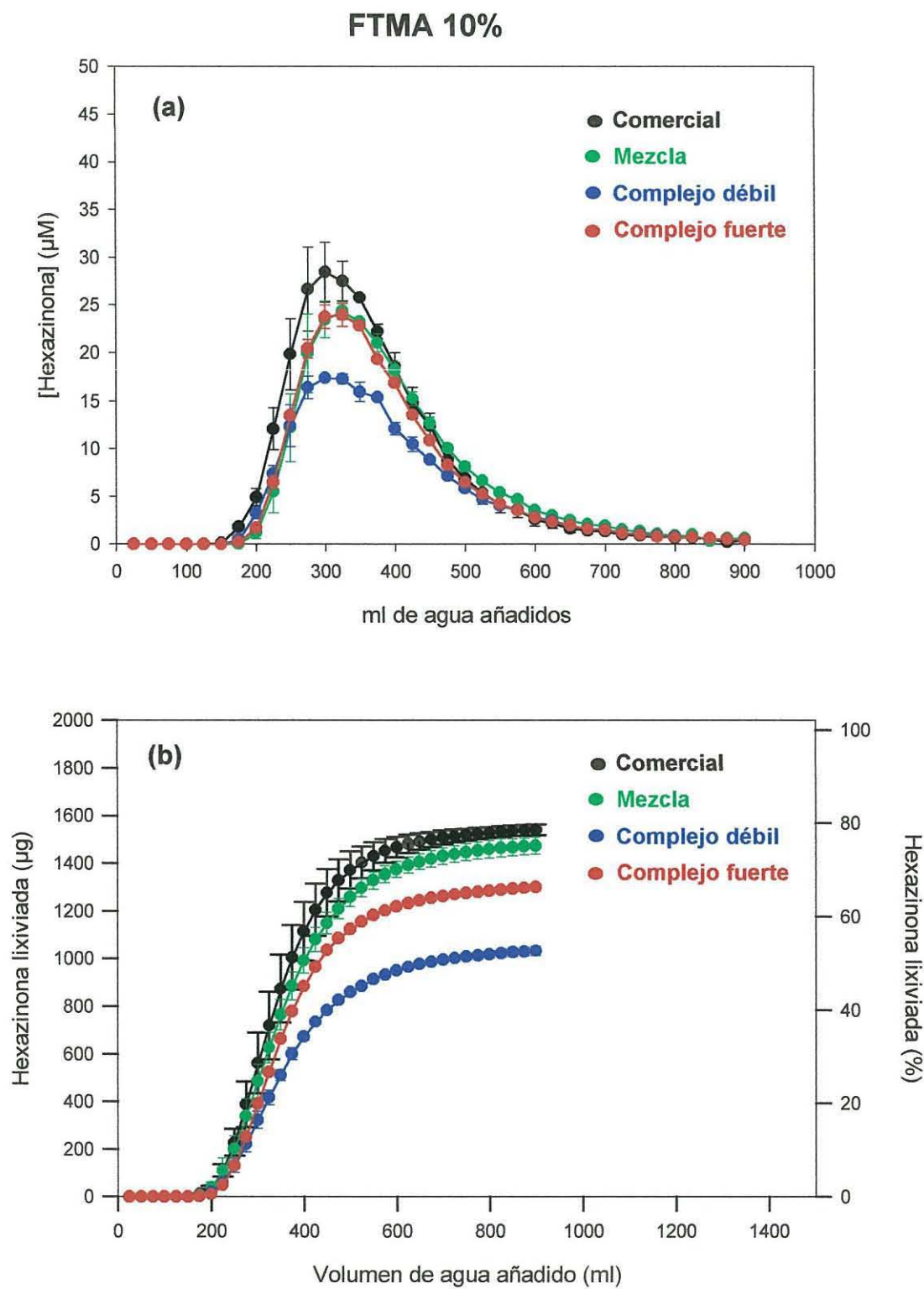


Figura 20. Curvas de elución (a) relativas y (b) acumuladas de hexazinona aplicada a las columnas como producto comercial y como formulaciones basadas en la organoarcilla SA-FTMA al 10%.

uso de las formulaciones de organoarcilla (Fig. 20a). Estos resultados concuerdan con los de las cinéticas de liberación ya que indican que el comportamiento de la formulación comercial y de las formulaciones basadas en SA-FTMA es muy parecido excepto en que en los complejos débil y fuerte existe una fracción del herbicida que está irreversiblemente adsorbido o retenido por la organoarcilla y nunca llega a liberarse (Figura 15). Esto se refleja muy claramente en las curvas de elución acumuladas de la Figura 20b en las que las cantidades totales de hexazinona lixiviada para los complejos débil (55%) y fuerte (65%) son significativamente menores que en el caso del producto comercial y de la mezcla física (80%).

IV.4. BIOENSAYOS

Las Figuras 21, 22 y 23 muestran los resultados de los bioensayos realizados con berro (*Lepidium sativum*) para comprobar la efectividad biológica de las diversas formulaciones de hexazinona basadas en las organoarcillas SA-HDTMA y SA-FTMA en comparación con la del producto comercial. La dosis utilizada en el experimento fue 10 kg m.a./ha, encontrándose ésta dentro del intervalo 6-12 kg/ha aconsejada para el uso de hexazinona en el campo (Worthing y Hance, 1991). Las Figuras muestran en la foto superior el estado de las plántulas justo antes de la aplicación del herbicida y en la foto inferior el efecto una semana después de la aplicación de hexazinona.

Como se puede observar en las distintas figuras, en todos los casos (comercial, mezcla física y complejo débil de SA-HDTMA al 10% y al 20% y mezcla física, complejo débil y complejo fuerte de SA-FTMA al 10%) el herbicida resultó efectivo, no observándose diferencias entre la efectividad del producto comercial y de las distintas formulaciones de organoarcilla utilizadas. Estos resultados demuestran la efectividad como herbicida de todas las formulaciones de hexazinona preparadas a partir de las organoarcillas SA-HDTMA y SA-FTMA a dosis de aplicación similares a las que se utilizan actualmente para este herbicida en el campo.



Figura 21. Resultados de los estudios de efectividad biológica (bioensayos) realizados sobre berro (*Lepidium sativum*) con hexazinona aplicada como producto comercial y como formulaciones basadas en SA-HDTMA al 10%.



Figura 22. Resultados de los estudios de efectividad biológica (bioensayos) realizados sobre berro (*Lepidium sativum*) con hexazinona aplicada como formulaciones basadas en SA-HDTMA al 20%.



Figura 23. Resultados de los estudios de efectividad biológica (bioensayos) realizados sobre berro (*Lepidium sativum*) con hexazinona aplicada como formulaciones basadas en SA-FTMA al 10%.

IV.5. ESTUDIO DE CAMPO

En la Figura 24 se muestran las parcelas de la finca experimental “La Hampa” donde se realizaron los experimentos de campo, propiedad del I.R.N.A.S. y situada en la localidad sevillana de Coria del Río.

En la Figura 24a se muestran las dos parcelas justo antes de la aplicación de los productos (28-11-00). En la parcela de la izquierda se añadió el producto comercial y en la parcela de la derecha se añadió la mezcla física al 10% de SA-HDTMA. La foto de la Figura 24b muestra las mismas parcelas dos semanas después de la aplicación de los productos. En esta figura se aprecia que tanto el producto comercial como la mezcla física al 10% de SA-HDTMA son igualmente efectivas para la eliminación de las hierbas, abundantes antes de la aplicación del herbicida, sin que se aprecien diferencias en la efectividad de las formulaciones. Por la abundante lluvia que tuvo lugar durante estas dos semanas, el crecimiento de hierbas alrededor de las parcelas fue muy importante, lo que contrasta con la ausencia de vegetación en las áreas de aplicación de la hexazinona (Figura 24).

Como se describe en el apartado III.2.6, cada dos semanas se tomaron tres muestras de suelo de cada parcela que se extrajeron con una mezcla metanol:agua y se analizaron por HPLC para determinar la cantidad de hexazinona presente a diferentes profundidades. Los resultados de estos análisis se muestran en la Figura 25.

Lo primero que se observa en esta figura es que las concentraciones de hexazinona en las muestras de suelo de la parcela a la que se aplicó la formulación de organoarcilla son, en general, inferiores a las obtenidas para el producto comercial. La disminución observada para la formulación de organoarcilla en el perfil 0-10 cm el 18-12-2000 puede haberse debido a pérdidas por escorrentía, ya que no se encontraron grandes cantidades de herbicida en los

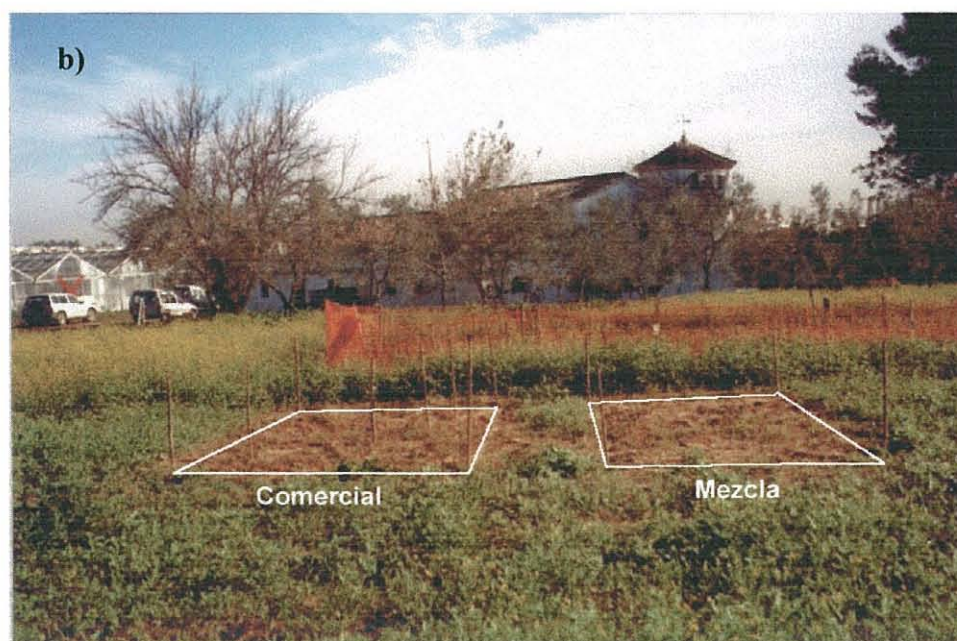


Figura 24. Parcelas en las que se realizó el estudio de campo: a) antes de la aplicación de los productos; b) dos semanas después de la aplicación de los productos. Finca “La Hampa”, Coria del Río ,Sevilla.

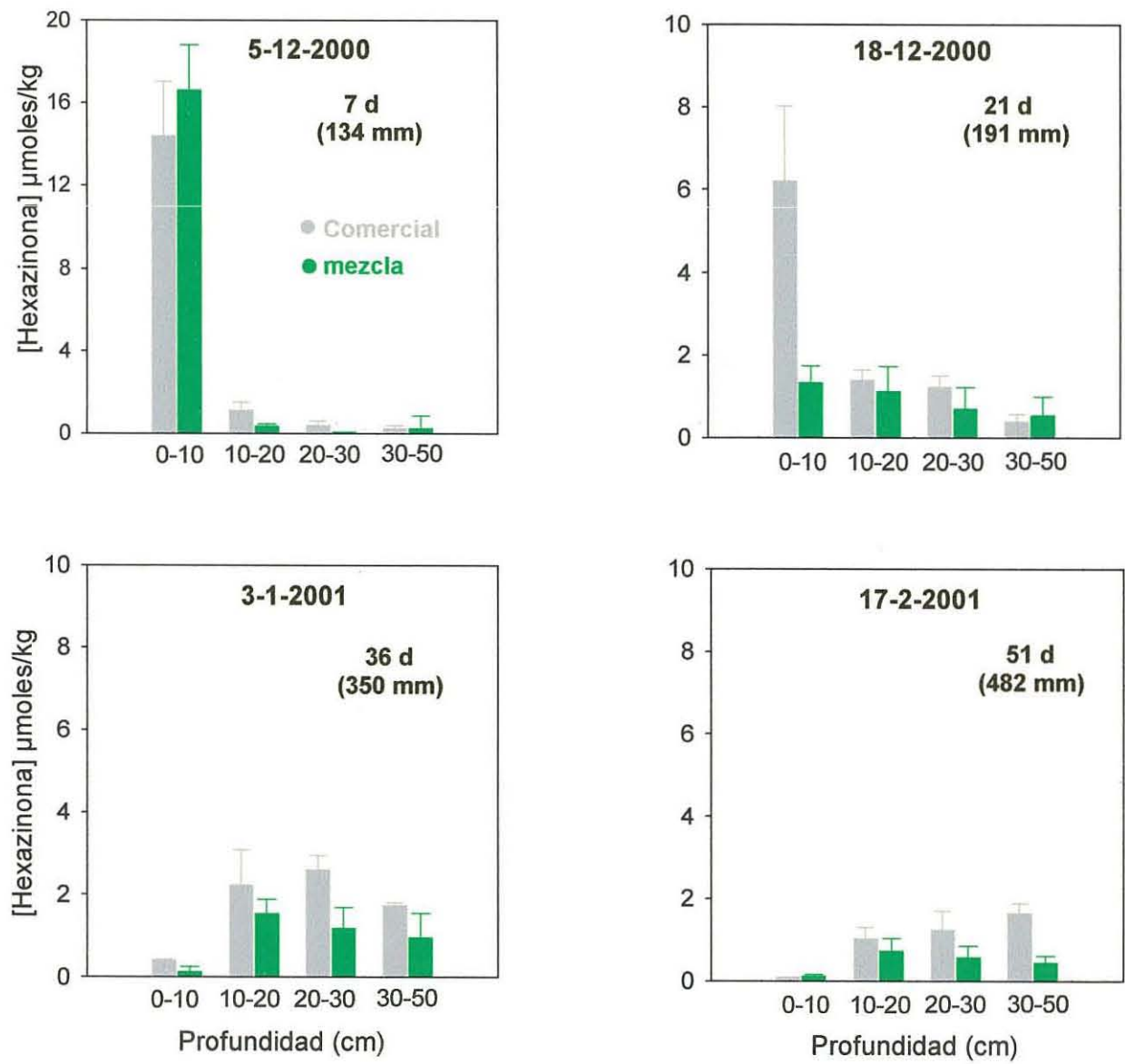


Figura 25. Resultados de las extracciones de suelo realizadas tanto en la parcela en la que se añadió el producto comercial como en la que se añadió la mezcla física de SA-HDTMA al 10%. Se indican los días tras la aplicación del herbicida y las lluvias acumuladas.

horizontes inferiores. En el análisis de las muestras tomadas el 3-1-2001 se observa un comportamiento muy interesante de la formulación de organoarcilla, ya que mientras que para el producto comercial la máxima concentración de herbicida se encontró entre los 20-30 cm, para la formulación de organoarcilla la máxima concentración de herbicida se encontró entre los 10-20 cm (Figura 25). Este comportamiento es incluso más evidente en las muestras del 17-2-2001, en las que para el producto comercial la concentración máxima de hexazinona se encuentra entre los 30-50 cm y para la formulación de organoarcilla permanece entre los 10-20 cm, indicando un movimiento más lento de la hexazinona tras su aplicación como formulación de organoarcilla en comparación con su aplicación como producto comercial.

Los resultados de campo vienen a confirmar, por tanto, los obtenidos en las cinéticas de liberación, columnas de suelo y bioensayos realizados a nivel de laboratorio, ratificando la posibilidad de usar organoarcillas como la SA-HDTMA como soportes para disminuir las pérdidas por percolación de herbicidas muy móviles como la hexazinona, manteniendo la efectividad biológica del herbicida en condiciones de campo.

V. CONCLUSIONES

Los resultados de los estudios que se han realizado en este trabajo permiten establecer las siguientes conclusiones:

1. De las organoarcillas estudiadas, la organoarcilla organofílica SA-HDTMA presenta una capacidad de adsorción para hexazinona muy superior a la organoarcilla adsortiva, SA-FTMA, para la cual la adsorción del herbicida podría limitarse únicamente a los bordes de las partículas de arcilla.

2. Las cinéticas de liberación en agua y en suspensión suelo-agua de las formulaciones preparadas a partir de la organoarcilla SA-HDTMA ponen de manifiesto una liberación lenta del herbicida, que depende del tipo de formulación (comercial > mezcla física \geq complejo débil > complejo fuerte) y de la relación arcilla:herbicida, ya que en las formulaciones con mayor contenido en organoarcilla la liberación del herbicida ocurre más lentamente. En el caso de las formulaciones basadas en la organoarcilla SA-FTMA, las liberaciones iniciales y finales de herbicida son prácticamente idénticas por lo que este tipo de formulaciones no parecen muy adecuadas para la liberación controlada de hexazinona.

3. Los experimentos de lixiviación practicados con las formulaciones basadas en la organoarcilla organofílica, SA-HDTMA, ponen de manifiesto un achatamiento de las curvas de elución, un desplazamiento del pico de máxima concentración hacia la derecha y una mayor asimetría de las curvas en comparación con el producto comercial, indicando una menor lixiviación del herbicida. Al igual que en las cinéticas de liberación, en los resultados de lixiviación se aprecia una influencia no sólo del tipo de formulación sino también de la relación arcilla:herbicida de las formulaciones ya que la concentración de hexazinona en los lixiviados disminuyeron en el orden: comercial > mezcla física

> complejo débil, y fueron menores para los complejos al 10% que para los del 20%. Es de destacar que la cantidad total de herbicida lixiviado de las formulaciones de organoarcilla fue sólo un 10% inferior a la del producto comercial. En el caso de las formulaciones basadas en la organoarcilla adsorbtiva (SA-FTMA), se observa que aunque la concentración de hexazinona en los lixiviados es menor en comparación con el producto comercial, no se produce desplazamiento del pico de máxima concentración de hexazinona ni prolongación de la presencia de hexazinona en la columna.

4. Los estudios de efectividad biológica realizados a nivel de laboratorio (bioensayos) muestran la validez de todas las formulaciones como herbicidas para berro (*Lepidium sativum*) a dosis de aplicación similares a las que se utilizan habitualmente para la hexazinona en el campo.

5. Los estudios realizados en parcelas de campo muestran una efectividad como herbicida de la mezcla física de la organoarcilla SA-HDTMA (10% m.a.) similar a la del producto comercial, a la vez que se reduce el movimiento vertical del herbicida durante las fuertes precipitaciones que se produjeron en el transcurso del experimento.

En resumen, los resultados de laboratorio y de campo obtenidos en el presente estudio demuestran la validez del uso de organoarcillas para reducir las pérdidas por percolación de herbicidas de elevada movilidad, como la hexazinona, manteniendo la efectividad biológica del herbicida a dosis similares a las recomendadas para el producto libre en el campo. Una buena selección de la organoarcilla, del tipo de preparación y de la relación de arcilla:herbicida de las formulaciones parece además una buena estrategia para conseguir la velocidad de liberación del herbicida deseada así como para controlar su movimiento vertical.

VI. BIBLIOGRAFÍA

Aguer J.P; Hermosín M.C. ; Calderón M.J. and Cornejo J. 2000. Fenuron sorption on homoionic natural and modified smectites. *J. Environ. Sci. Health.* B35,3, 279-296.

Ahlich J.L. 1972. The soil environment. En: *Organic Chemicals in the Soil Environment* (eds. C.A.I. Goring y J.W. Hamaker). Vol. 1. Marcel Dekker, New York.

Allen R. y Walker A. 1987. The influence of soil properties on the rates of degradation of metamitron, metazachlor and metribuzin. *Pestic. Sci.* 18, 95-111.

Armstrong D.E. y Konrad J.G. 1974. Nonbiological degradation of pesticides. En: *Pesticides in Soil and Water*, W.D. Guenzi (ed.), pp. 3-33, SSSA, Madison, WI.

Arrúe J.L. 1997. *Agricultura de conservación: Fundamentos agronómicos y económicos*. García Torres & Gonzalez Fernández (eds.) Asoc. Esp. Laboreo de conservación/ suelos vivos. Córdoba. pp. 191-199.

Ashton F.M. y Sheets T.J. 1959. The relationships of soil adsorption of EPTC to oats injury in various soil types. *Weeds* 7, 88-90.

Bailey G.W. y White J.L. 1964. Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity. *J. Agric. Food Chem* 12 , 324-332.

Bailey G.W. y White J.L. 1970. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soils. *Residue Rev.* 32, 29-92.

Barrer R.M. y Reay J.S.S. 1957. Sorption and intercalation by methyl-ammonium montmorillonites. *Trans. Faraday Soc.* 53: 1253-1261.

Barrons K.C. 1981. *Are pesticides really necessary?* Regency Gateway, Chicago, IL.

Beatty R.G. 1973. *The DDT myth*. The John Day Co., New York.

Beck A.J.; Johnston A.E.J. y Jones K.C. 1993. Movement of nonionic organic chemicals in agricultural soils. *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.* 23 , 219-248.

Bergstrom L. 1990. Leaching of chlorsulfuron and metsulfuron methyl in three Swedish soils measured in field lysimeters. *J. Environ. Qual.* 19, 701-706.

Bouwer E.; Mercer J.; Kavanaugh M. y DiGiano F. 1988. Coping with groundwater contamination. *J. Water Pollut. Control Fed.* 60, 1415-1427.

Bowman B.T. 1989. Mobility and persistence of the herbicides atrazine, metolachlor and terbuthylazine in plainfield sand determined using field lysimeters. *Environ. Toxicol. Chem.* 8, 485-491.

Bowman B.T. y Sans W.W. 1977. Adsorption of parathion, fenitrothion, methyl parathion and paraoxon by Na, Ca and Fe montmorillonite suspensions. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 48, 514-519.

Bowman B.T. y Sans W.W. 1985. Partitioning behaviour of insecticides in soil-water systems. I. Adsorbent concentration effects. *J. Environ. Qual.* 14, 265-269.

Boyd S.A.; Lee J.F. y Mortland M.M. 1988a. Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. *Nature* 33, 345-347.

Boyd S.A.; Mortland M.M. y Chiou. 1988b. Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium smectite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 652-657.

Boyd S.A; Jaynes W.F; y Ross B.S. 1991. Immobilization of organic contaminants by organo-clays: Application to soil restoration and hazardous waste containment. pp. 181-200. En: R.A. Baker (ed.) *Organic substances and Sediments in Water*. Vol.1. CRC Press, Boca Raton, FL.

Burris D.R. y Antworth C.P. 1992. In situ modification of aquifer material by cationic surfactant to enhance retardation of organic contaminants. *J. Contam. Hydrol.* 10, 325-337.

Calderón M.J.; Hermosín M.C.; Moreno F. y Cornejo J. 1999. Movilidad de trifluralina en laboreo tradicional y de conservación. En: *IVL. Invest. Zona No Saturada*. Tenerife.

Calvet, R. 1989. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Perspectives* 88, 145-177.

Calvet R.; Terce M. y Arvieu J.C. 1980. Adsorption des pesticides par les sols et leur constituans. *Ann. Agron.* 31, 33-385.

Celis R. y Koskinen W.C. 1999. An isotopic exchange method for the characterization of the irreversibility of pesticide sorption-desorption by soil. *J. Agric. Food Chem.* 47, 782-790.

Celis R.; Hermosín M.C. y Koskinen W.C. 1997. Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 61, 436-443.

Celis R.; Cornejo J.; Hermosín M.C. y Koskinen W.C. 1998. Sorption of atrazine and simazine by model soil colloidal associations. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 62, 911-915.

Celis R.; Koskinen W.C.; Hermosín M.C.; Ulibarri M.A. y Cornejo J. 2000. Triadimefon interactions with organoclays and organohydrotalcites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64, 36-43.

Cheng H.H. 1990. Pesticides in the Soil Environment- An overview. En: *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling* (ed. H.H. Cheng) SSSA, Madison, WI. pp 1-5.

Cheng H.H. y Lehmann R.G. 1985. Characterization of herbicide degradation under field conditions. *Weed Sci.* 33, 7-10.

Chiou C.T. 1989. Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. En: *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*, pp 1-29, SSSA Special Publication N.22.

Chiou C.T. y Kile D.E. 1994. Effects of polar and nonpolar groups on the solubility of organic compounds in soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1139-1144.

Chiou C.T. y Shoup T.D. 1985. Soil sorption of organic vapors and effect of humidity on sorptive mechanism and capacity. *Environ. Sci. Technol.* 16, 4-10.

Clark A. 1974. *The Chemisorptive Bond: Basic Concepts*. Academic Press, New York and London.

Claus, C. y Bolander K. 1977. *Ecological sanity*. David McKay Co., New York.

Clay S.A.; Koskinen W.C.; Allmaras R.R. y Dowdy R.H. 1988. Differences in herbicide adsorption on soil using several modification techniques. *J. Environ. Sci. Health B23*, 559-573.

Connick W.J. 1982. Controlled release of the herbicides 2,4-D and dichlobenil from alginate gels. *J. Appl. Polym. Sci.* 27, 3341-3348.

Cornejo J.; Hermosín M.C.; White J.L.; Barnes J.R. y Hem S.L. 1983. Role of ferric iron in oxidation of hydrocortisone by sepiolite and polygarskite. *Clays Clay Miner.* 31, 109-112.

Costa J. 1990. Agricultura sostenible. *El campo*, 117, 5-9.

Cowan C.T. y White D. 1963. Adsorption by organo-clay complexes. pp. 459-467. En: A. Swineford (ed.) *Clays and Clay Minerals*, Proc. Natl. Conf., 11 th, Ottawa. 1962, Pergamon Press, New York.

Cox L.; Hermosin M.C. y Cornejo J. 1993. Adsorption of methomil by soils of Southern Spain and soil components. *Chemosphere* 27, 837-849.

Cox L.; Hermosin M.C. y Cornejo J. 1994. Interaction mechanisms of methomyl with montmorillonites. *Clay Min.* 29, 767-774.

Cox L.; Walker A. y Welch S.J. 1996. Evidence for accelerated degradation of isoproturon in soils. *Pestic. Sci.* 48: 253-260.

Cox L.; Celis R.; Hermosín M.C.; Becker A. y Cornejo J. 1997. *Agric. Ecosys. Environ.*, 65, 151-161.

Cox L.; Koskinen W.C. y Yen P.Y. 1998. Changes in sorption of imidacloprid with incubation time. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62, 342-347.

Cox L.; Celis R.; Hermosín M.C. y Cornejo J. 1999. Porosity and surface fractal dimension of soils as affecting sorption, degradation and mobility of three polar herbicides. *European J. Soil Sci.* (en prensa).

Cox L.; Cecchi A.; Celis R.; Hermosín M.C. y Cornejo J. 2001. Effect of exogenous carbon on movement of simazine and 2,4-D in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (en prensa).

Cracker F.H.; Guerin W.F. y Boyd S.A. 1995. Bioavailability of naphtalene sorbed to cationic surfactant-modified smectite clay. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2953-2958.

Dayley O.D. 1991. Preparation and characterization of cyclodextrin complexes of selected herbicides. En: *Biotechnology of Amylodextrin Oligosaccharides*. ed. R.B. Friedman. Am. Chem. Soc., Washington D.C, pp. 317-330.

Dayley O.D. 1993. Polymeric microcapsules of herbicides atrazine and metribuzin: preparation and evaluation of controlled release properties. *J Agric. Food Chem.* 41, 1517-1522.

Di Toro D.M. y Horzempa L.M. 1982. Reversible and resistant components of PBC adsorption-desorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.* 16, 594-602.

El-Nahhal Y.; Nir S.; Polubesova T; Margulies L. y Rubin B. 1998. Leaching, phytotoxicity, and weed control of new formulations of alachlor. *J. Agric. Food Chem.* 46, 3305-3313.

Fernández-Pérez M.; González-Pradas E.; Ureña-Amate M.D.; Wilkins R.M. y Lindup I. 1998. Controlled release of imidacloprid from a lignin matrix: water release kinetics and soil mobility study. *J. Agric. Food Chem.* 46, 3828-3834.

Gerstl Z.; Nasser A. y Mingelgrin U. 1998. Controlled release of pesticides into water from clay-polymer formulations. *J Agric. Food Chem.* 46, 3803-3809.

Giles C.H.; MacEwan S.N.; Nakhva S.N. y Smith D. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherm, and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurement of specific surface area in solids. *J. Chem. Soc.*, 3973-3993.

Gimeno M. 1996. An overview of the latest development of microencapsulation for agricultural products. *J. Environ. Sci. Health.* B31, 407-420.

Gish T.J.; Schoppet M.J.; Helling C.S.; Shirmohammadi A.; Schreiber M.M. y Wing R.E. 1991. Transport comparison of technical grade and starch-encapsulated atrazine. *Trans ASAE.* 34: 1738-1744.

Gish T.G.; Shirmohammadi A. y Wienhold B.J. 1994. Field scale mobility and persistence of commercial and starch-encapsulated atrazine and alachlor. *J. Environ. Qual.* 23, 355-359.

Graham, F. 1970. *Since Silent Spring*. Houghton Mifflin Co., Boston.

Hallberg, G.R. 1989. Pesticide pollution of groundwater in the humid United States. *Agric. Ecosys. Environ.* 26, 299-367.

Hamaker J.W. y Thompson J.M. 1972. Adsorption. En: *Organic Chemicals in the Soil Environment*, C.A.J. Laring y J.W. Hamaker (eds.), pp. 49-143. Marcel Dekker, New York.

Hance R.J. 1977. The adsorption of atraton and momuron by soils at different water contents. *Weed Res.* 7, 137-201.

Hay A. 1982. *The chemical scythe*. Plenum Press, New York.

Hederlein S.B. y Schwarzenboch R.P. 1993. Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces. *Environ. Sci. Technol.* 27, 316-328.

Hermosín M.C. y Cornejo J. 1987. Adsorption and desorption of maleic hydrazide as a function of soil properties. *Soil Sci.* 44, 250-256.

Hermosín M.C. y Cornejo J. 1992. Removing 2,4-D from water by organoclays. *Chemosphere* 24, 1493-1503.

Hermosín M.C. y Cornejo J. 1993. Binding mechanism of 2,4-D acid by organoclays. *J. Environ. Qual.* 22, 325-331.

Hermosín M.C. y Cornejo J. 2000. *Pesticide-Soil Interactions: Some Current Research Methods*. Cornejo-J. & Jamet P. (ed.) INRA, París (en prensa).

Hermosín M.C.; Martín P. y Cornejo J. 1993. Adsorption mechanism of monobutyltin in clay minerals. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2606-2611.

Hermosín M.C.; Pavlovic; Ulibarri M.A. y Cornejo J. 1997. Hydrotalcite as sorbent for trinitrophenol: sorption capacity and mechanism. *Water Res.* 30: 171-177.

Hermosín M.C.; Calderón M.J.; Aguer J.P. y Cornejo J. 2001. *Pestic. Sci.* (en prensa).

Herrechen M.; Kordel W.; Klein W. y Hahm R.T. 1990. Lysimeter studies of the experimental insecticide BAS 2631 I. *J. Environ. Sci. Health.* B25, 31-53.

Isensee A.R. y Sadeghi A.M. 1995. Proc. Clean Waters-Clean *Environ.* 21st Century. Kansas City.

Jaynes W.F. y Boyd S.A. 1990. Trimethylphenylammonium-smectite as an effective adsorbent of water soluble aromatic hydrocarbons. *J. Air Waste Management Assoc.* 40, 1649-1653.

Jaynes W.F. y Boyd S.A. 1991a. Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyltrimethylammonium exchanged clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 43-48.

Jaynes W.F. y Boyd S.A. 1991b. Hydrophobicity of siloxano surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water. *Clays Clay Min.* 39, 428-436.

Jaynes W.F. y Vance G.P. 1996. BTEX sorption by organo-clays: cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60: 1742-1749.

Johnson M. y Pepperman A.B. 1995a. Metribuzin mobility from encapsulated controlled release formulations. *J. Agric. Food. Chem.* 43, 241-246.

Johnson M. y Pepperman A.B. 1995b. Mobility of atrazine from alginate controlled release formulations. *J. Environ. Sci. Health B30*, 27-47.

Johnson M.R. y Pepperman A.B. 1998. Release of atrazine and alachlor from clay-oxamide controlled release formulations. *Pestic. Sci.* 53, 233-240.

Jury W.A.; Grover R. y Spencer W.F. 1987. Modeling vapor losses of soil incorporated triallate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 445-450.

Khan S.V. 1980. Physicochemical processes affecting pesticides in soil. En: *Pesticides in the Soil Environment* (ed. R.J. Wakeman). Elsevier Sci. Publ. Amsterdam. pp. 29-118.

Koskinen W.C. y Cheng H.H. 1983. Effects of experimental variables on 2,4,5-T adsorption-desorption in soil. *J. Environ. Qual.* 12, 325-330.

Lagaly G. 1994. Bentonites: adsorbents of toxic substances. *Prog. Colloid. Polym. Sci.* 95, 61-72.

Lagaly G. y Weiss A. 1969. Determination of the layer charge in mica-type layer silicates. En: *Proceedings of the Internatinal Clay Conference*, Tokyo, 1969 (CL Heller, ed.), Vol I., pp. 61-80. Israel Univ. Press, Jerusalem.

Lagaly G. y Weiss A. 1976. The layer charge of smectitic layer silicates. En: *Proceedings of the International Clay Conference*, Mexico City, 1975. (ed. S.W. Baylei.), pp. 157-172. Applied Publishing, Willmette, IL.

Laird D.A. 1996. *Herbicide Metabolites in Surface Waters and Ground Waters*. Meyer & Truman (eds) Amer. Chem. Soc. Washington D.C. pp. 86-100.

Leake C.R. 1991. Lysimeter studies. *Pestic. Sci.* 31, 363-373.

Lee J.F.; Crum J. y Boyd S.A. 1989a. Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations. *Environ. Sci. Technol.* 23, 1365-1372.

Lee J.F.; Mortland M.M.; Chiou C.Y. y Boyd S.A. 1989b. Shape-selective adsorption of aromatic molecules from water by tetramethylammonium-smectite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 85, 2953-2962.

Lee J.F.; Mortland M.M.; Chiou C.Y.; Kile D.E. y Boyd S.A. 1990. Adsorption of benzene, toluene and xylene by two tetramethylammonium smectites having different charge densities. *Clays Clay Min.* 38, 113-120.

Leistra, M. y Boesten, J.J.T. 1989. Pesticide contamination of groundwater in Western Europe. *Agric. Ecosys. Environ.* 26, 369-389.

Lemke S.L.; Grant P.G. y Phillips T.D. 1998. Adsorption of zearalenone by organophilic montmorillonite clay. *J. Agric. Food Chem.* 46, 3789-3796.

Maddox J. 1972. *The Doomsday Syndrome*. Mc Graw- Hill Book Co., New York.

Madhum Y.A. y Freed V.H. 1990. Impacts of pesticides on the environment. En: *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling* (ed. H.H. Cheng) SSSA, Madison, WI, pp 429-466.

Mansour M.; Feicht E. y Mealier P. 1989. Improvement of the photostability of selected substances in aqueous medium. *Toxicol. Environ. Chem.* 20-21, 139-147.

Margulies L.; Stern T. y Rubin B. 1994. Slow release of S-ethyl dipropylcarbamothioate from clay surfaces. *J. Agric. Food Chem.* 42, 1223-1227.

Mehra O.P y Jackson M.L. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. En: *Clays Clay Minerals*, Proc. 7th Natl. Conf., Washington D.C.pp. 317-327.

Mersie W. y Foi C.L. 1985. Phytotoxicity and adsorption of chlorsulfuron affected by soil properties. *Weed Sci.* 33, 564-568.

Mills M.S. y Thurman E.M. 1994. Reducting of nonpoint source contamination of surface water and groundwater by starch encapsulation of herbicides. *Environ. Sci. Technol.* 28, 73-79.

Mortland M.M. 1970. Clay-organic complexes and interactions. *Adv. Agron.* 22, 75-117.

Mortland M.M.; S. Saobai y S.A. Boyd. 1986. Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols. *Clays Clay Miner.* 34, 581-585.

Navarro Blaya S. 1986. Dinámica de los plaguicidas en el suelo. En: *Plaguicidas en el Suelo*. Monografías del Medio Ambiente N°4. Ed. Junta de Andalucía.

Nelson D.W. y Sommers L.E. 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. En: *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. (Page, A.L. ed.) ASA. Madison, WI. pp. 539-579.

Nicholls P.M. 1988. Factors influencing the entry of pesticides into soil water. *Pest. Sci.* 22, 123-137.

Nye J.V.; Guerin W.F. y Boyd S.A. 1994. Feterotrophic activity of microorganisms in soils treated with quaternary ammonium compounds. *Environ. Sci. Technol.* 28, 944-951.

Oades J.M. 1989. An introduction to organic matter in mineral soils. En: *Minerals in Soil Environments* (eds. J.B. Dixon y S.B. Weed) 2º Ed. Madison WI.. pp. 89-159.

Osgerby J.M. 1970. Sorption of un-ionized pesticides by soils. En: *Sorption and Transport Processes in Soils*. SCI Monograph 37. pp. 63-78.

Parker L.W. y Doxtader K.G. 1983. Kinetics of the microbial degradation of 2,4-D in soil: Effects of temperature and moisture. *J. Environ. Qual.* 12, 553-558.

Peris E.; Cornejo J. y Arambarri P. 1983. Efecto de la humedad ambiental en la adsorción-desorción en fase gaseosa de heptacloro por suelos de la Cuenca del Guadalquivir. *Anal. Edaf. Agrobiol.* 42, 161-168.

Pignatello J.J. 1989. Sorption dynamics of organic chemicals in soils and sediments. En: *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*, B.L. Showhney y K. Brown (eds.), pp 45-80. American Society of Agronomy, Madison, WI.

Pignatello J.J. y Xing B. 1995. Mechanism of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1-11.

Pignatello J.J. y Xing B. 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1-11.

Riggle B.D. y Penner D. 1987. Evaluation of pine craft lignins for controlled release of alachlor and metribuzin. *Weed Sci.* 35, 243-246.

Ritter W.F.; Scarborough R.W. y Chirnside A.E.M. 1994. Contamination of groundwater by triazines, metolachlor and alachlor. *J. Contam. Hydrol.* 15, 73-92.

Sánchez-Camazano M. y Sánchez-Martín M.J. 1990. Effect of colloidal soil components on the adsorption of mevinphas. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 44, 106-113.

Schnitzer M. y Khan S.V. 1972. *Humic Substances in the Environment*. Ed. Marcel Dekker, New York.

Schrieber M.M.; Hickman M.V. y Vail G.D. 1994. Efficacy of starch-encapsulated formulations of atrazine containing two or three herbicides in same granule. *Weed Technol.* 8, 105-113.

Schwertman U. y Taylor R.M. 1989. Iron oxides. En: *Minerals in Soil Environments* (eds. J.B. Dixon y S.B. Weed). Ed. Madison. WI. pp. 379-438.

Shasha B.S.; Doane W.M. y Russell C.R. 1976. Starch encapsulated pesticides for slow release. *Polym. Lett. End.* 14, 417-420.

Shea P.J. y Weber J.B. 1983. Effect of soil pH on fluridone activity and persistence as determined by chlorophyll measurements. *Weed Sci.* 31, 347-350.

Sheng G. y Boyd S.A. 1998. Relation of water and neutral organic compounds in the interlayers of mixed Ca/trimethylphenylammonium-smectites. *Clays Clay Miner.* 46, 10-17.

Spencer W.F. 1982. Review: Behaviour of organic chemicals at soil, air water interfaces as related to predicting the transport and volatilization of organic pollutants. *Environ. Toxicol. Chem.* 1, 17-26.

Templeton R.S.; Zilberman D. y Yoo; S.J. 1998. An economic perspective on outdoor residential pesticide use. *Environ. Sci. Technol.* 32, 416-423.

Thomas R.G. 1982. Volatilization from oil. En: *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*: W.J. Lymon, W.P. Reehl and D.H. Rosenblatt (eds.). pp. 1-50: McGraw Hill, New York.

Vandesbosch R. 1977. *Pesticide Conspiracy*. Prism Press, New York.

Walker A. y Welch S.J. 1989. The relative movement and persistence in soil of chlorsulfuron, metsulfuron methyl and triasulfuron. *Weed Res.* 29, 375-383.

Walker A.; Cotterill E.G. y Welch S.J. 1989. Adsorption and degradation of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl in soils from different depths. *Weed Res.* 29, 375-383.

Wauchope R.D. 1978. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields- A review. *J. Environ. Qual.* 7, 459-472.

Wauchope R.D. y Myers R.S. 1985. Adsorption-desorption kinetics of atrazine and linuron in freshwater sediment aqueous slurries. *J. Environ. Qual.* 14, 132-136.

Weber J.B y Miller C.T. 1989. Organic chemicals movement over and through soil. En: *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*, B.L. Sawhney y K. Brown (eds.), pp. 305. Am. Sc. Agr, Madison, WI.

Weber J.B.; Swain L.R.; Strek M.J. y Sartori J.L. 1980. Herbicide mobility in soil leaching columns. En: *Research Methods in Weed Science*, N.D. Camper (ed.), pp. 189-200. Southern Weed Science Society. Champaign, IL.

Weber J.B.; Shea P.H. y Weed S.B. 1986. Fluoridone retention and release in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50, 582-588.

Weir, D. y M. Shapiro. 1981. *Circle of poisons: Pesticides in people in a hungry world*. Inst. for Food Development, San Francisco.

Weissmahr K.W.; Hederlein S.B. y Schwarzenbach R.P. 1997. In situ spectroscopy investigations of adsorption mechanism of aromatic compounds at clay minerals. *Environ. Sci. Technol.* 240-247.

Wienhold B.J. y Gish T.J. 1992. Effect of water potential, temperature and soil microbial activity on release of starch encapsulated atrazine and alachlor. *J. Environ. Qual.* 21, 382-386.

Wienhold B.J.; Sadeghi A.M. y Gish T.J. 1993. Effect of starch encapsulation and temperature of volatilization of atrazine and alachlor. *J. Environ. Qual.* 22, 162-166.

Wing R.E. 1989. Cornstarch encapsulated herbicides show potential to reduce groundwater contamination. Proc. Int. Symp. *Controlled Release Bioact. Mater.* 16, 430-431.

Worral F.; Parker A.; Rae J.E. y Johson A.C. 1999. A study of suspended and colloidal matter in the leachate from lysimeters and its role in pesticide transport. *J. Environ. Qual.* 28, 595-604.

Worthing C.R. y Hance R.J. 1991. *The Pesticide Manual*. BCPC, Surrey, V.K.

Wu S.C. y Geschwned P.M. 1986. Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soil. *Environ. Sci. Technol.* 20, 717-725.

Xu S.; Sheng G. y Boyd S.A. 1997 Use of organoclays in pollution abatement. *Advances in Agronomy.* 59, 25-61.

Zhao H.; Jaynes W.F. y Vance G.F. 1996. Sorption of the ionizable organic compound dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) by organo-clays. *Chemosphere.* 33, 2089-2100.

